



**Università degli Studi di Parma**  
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali  
Dipartimento di Scienze Ambientali  
**CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi**  
Verbania Pallanza



**Dottorato di Ricerca in Ecologia**  
**XXII Ciclo**

---

# **Apporti atmosferici di ioni e metalli ed effetti sulle acque superficiali in ambiente subalpino ed alpino**

Tesi di Dottorato di Ricerca

**Ombretta Tornimbeni**

---

*Relatore*  
**Prof. Ireneo Ferrari**

*Correlatore*  
**Dott. Rosario Mosello**

*Coordinatore del Dottorato*  
**Prof. Giulio De Leo**

La ricerca che costituisce l'oggetto di questa tesi di dottorato è stata condotta presso il  
CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi  
Verbania Pallanza (VB)

*“L'acqua è un diritto di base per tutti gli esseri umani:  
senza acqua non c'è futuro. L'acqua è democrazia”.*

*Nelson Mandela*



*Vertice Mondiale sullo Sviluppo Sostenibile, Johannesburg 2002*

<b>INDICE</b>	<b>Pag.</b>
<i>Indice delle figure</i> .....	I
<i>Indice delle tabelle</i> .....	V
<b>RIASSUNTO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	1
1.1 Metalli pesanti, impatto pesante.....	1
1.2 Aspetti normativi.....	3
1.3 Obiettivi .....	7
<b>2. AREA DI STUDIO ED ECOSISTEMI CONSIDERATI</b> .....	10
<b>3. EMISSIONI E DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE</b> .....	17
3.1 Il quadro generale europeo.....	17
3.1.1 Ossidi di zolfo.....	17
3.1.2 Ossidi di azoto.....	20
3.1.3 Ammoniaca.....	23
3.1.4 Metalli pesanti.....	24
3.2 Il quadro italiano e la situazione nell'area di studio.....	27
3.2.1 Ossidi di zolfo, azoto e ammoniaca.....	27
3.2.3 Metalli pesanti.....	28
<b>4. MATERIALI E METODI</b> .....	30
4.1 Tipologie di campione e frequenza di campionamento.....	30
4.1.1 Deposizioni atmosferiche.....	30
4.1.2 Acque superficiali.....	31
4.2 Variabili chimiche.....	32
4.3 Variabili determinate in spettrometria di assorbimento molecolare.....	35
4.4 Parametri analizzati in cromatografia ionica.....	40
4.5 Metalli pesanti ed elementi in tracce	41
4.6 Protocollo mineralizzazione per la determinazione del particellato nelle deposizioni atmosferiche.....	44
4.7 Controllo della qualità analitica.....	46
4.7.1 Calcolo del bilancio ionico.....	47
4.7.2 Confronto conducibilità misurata e calcolata.....	47
4.7.3 Confronto risultati sui metalli ed elementi in tracce ottenuti con ICP-OES e ICP-MS.....	48
4.7.4 Trattamento dati.....	50
4.7.5 Analisi statistiche.....	50



4.76 Modello Visual MINTEQ.....	52
<b>5. RISULTATI.....</b>	<b>53</b>
5.1 Flussi di deposizione e trend.....	53
5.2 Caratteristiche chimiche delle acque lacustri alpine.....	61
5.3 Carichi critici.....	71
5.4 Particolato atmosferico.....	74
<b>6. DISCUSSIONE.....</b>	<b>80</b>
6.1 <i>Cluster analysis</i> per i dati di deposizione atmosferica.....	80
6.2 Confronto con i modelli internazionali.....	83
6.3 <i>Cluster analysis</i> per i metalli pesanti: confronto fra particolato totale e frazione disciolta.....	85
6.4 Analisi delle componenti principali e ipotesi sulle possibili origini degli apporti ai laghi.....	86
6.5 Speciazione dei metalli nelle acque lacustri.....	92
6.6 Confronto fra concentrazioni di metalli nelle acque e fattori di arricchimento nei sedimenti.....	94
<b>7. CONCLUSIONI E SUGGERIMENTI PER LAVORI FUTURI.....</b>	<b>98</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>102</b>
8.1 Stato dell'arte .....	102
8.2 Laghi d'alta quota.....	104
8.3 Deposizioni atmosferiche.....	106
8.4 Emissioni atmosferiche.....	108
8.5 Metodi tecnico – scientifici.....	110
<b>APPENDICE A</b>	
<b><i>CARATTERIZZAZIONE DEI METALLI PESANTI E DEGLI ELEMENTI IN TRACCE. PROPRIETA' CHIMICHE ED EFFETTI SULLA SALUTE E SULL'AMBIENTE.....</i></b>	<b>i</b>
a) Alluminio.....	ii
b) Antimonio.....	iv
c) Arsenico.....	v
d) Bario.....	vii
e) Boro.....	viii
f) Cadmio.....	ix
g) Cobalto.....	xi
h) Cromo.....	xiii
i) Ferro.....	xv

j) Litio.....	xvi
k) Manganese.....	xvii
l) Nichel.....	xviii
m) Palladio.....	xx
n) Piombo.....	xxi
o) Platino.....	xxii
p) Rame.....	xxiii
q) Rodio.....	xxiv
r) Selenio.....	xxv
s) Stronzio.....	xxvi
t) Tallio.....	xxvii
u) Vanadio.....	xxviii
v) Zinco.....	xxx

## *Indice delle figure*

<i>Fig.</i>		<i>Pag.</i>
1	Disposizione spaziale dei siti di campionamento nel bacino imbrifero del Lago Maggiore).....	12
2	Lago del Paione Superiore (2269 m s.l.m.), Val Bognanco.....	13
3	Laghi Boden (Val Formazza).....	14
4	Distribuzione spaziale dei laghetti alpini.....	15
5	Distribuzione spaziale della riduzione di emissioni di SO <sub>2</sub> (ty <sup>-1</sup> ) in Europa. a)1980-1990, b)1990-2000, c) 2000-2004 (EMEP, 2007).....	19
6	Deposizioni di ossidi di azoto in Europa (mg Nm <sup>-2</sup> ) (EMEP, 2006).....	22
7	Distribuzione spaziale in aria di ammonio gassoso e particolato in Europa Europa (mg Nm <sup>-2</sup> ) (EMEP, 2004).....	24
8	Emissioni antropiche totali di piombo, cadmio e mercurio nelle regioni del Programma EMEP (escluse le regioni dell'Asia Centrale) nel periodo 1990- 2006 (EMEP, 2008).....	25
9	Distribuzione spaziale delle deposizioni di piombo (kg/km <sup>2</sup> /y) in Europa nel 2005 (EMEP, 2007).....	26
10	Distribuzione spaziale delle deposizioni di cadmio (g/km <sup>2</sup> /y) in Europa nel 2005 (EMEP Status Report 2/2007). ).....	26
11	Emissioni antropogeniche in Italia dal 1980 al 2006. Fonte dati: inventario nazionale delle emissioni dei gas serra e degli inquinanti atmosferici dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (ISPRA, 2008).....	28
12	Flussi di deposizioni atmosferiche annui nella stazione di Verbania Pallanza (meq m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> ) (Tornimbeni, <i>comunicazione personale</i> , 2008).....	28
13	Trends delle emissioni di Pb e Cd (ta <sup>-1</sup> ) in Italia 1990-2006 (ISPRA, 2009)..	29
14	Distribuzione annuale delle ricadute da deposizioni atmosferiche di Pb e Cd provenienti dall'Italia nel 2006 (EMEP, 2006).....	29
15	Campionatore wet nella stazione urbana di Verbania Pallanza.....	30
16	Operazioni di campionamento sui laghi alpini e filtrazione in campo dell'aliquota del campione di acqua superficiale destinata all'analisi dei metalli pesanti.....	31
17	Conduttimetro (1) e pHmetro (2) Radiometer ION450 con autocampionatore SAC80.....	33
18	Grafico titolazione alcalinità totale.....	34
19	Sistema di titolazione per l'alcalinità totale.....	35
20	Spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante blu indo fenolo (analisi dello ione ammonio).....	36

21	Spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante blu di molibdeno (analisi del fosforo reattivo).....	37
22	Spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante blu di molibdeno (analisi della silice reattiva disciolta).....	38
23	Spettro di assorbimento di azoto e fosforo totale con cinetica di sviluppo del colorante blu di molibdeno per la determinazione del fosforo totale.....	39
24	Spettrometro SAFAS UVmc <sup>2</sup> .....	40
25	Sistema cromatografico Dionex DX320 con autocampionatore AS50.....	41
26	Sistema cromatografico Dionex ICS3000 con autocampionatore AS e Sistema cromatografico Dionex DX500 con autocampionatore AS3550.....	41
27	ICP-OES Varian Vista-MPX con torcia assiale, nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC U5000AT <sup>+</sup> ed autocampionatore SPS5.....	43
28	29 ICP-MS Hewlett Packard Mod. HP 4500 in dotazione presso il laboratorio dell'ARPA – Piemonte sede di IVREA.....	43
29	ETHOS Advanced Microwave Labstation, Milestone S.r.l. ....	45
30	Correlazione tra le due metodiche di analisi ICP-OES e ICP-MS per la variabile analitica piombo.....	49
31 A	Correlazione tra conducibilità misurata/calcolata ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) per i campioni <i>wet only</i> 2007 nella stazione di Alpe Devero.....	53
31 B	Correlazione tra somma cationi/anioni ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ ) per i campioni <i>wet only</i> 2007 nella stazione di Alpe Devero.....	54
32 A	Correlazione tra conducibilità misurata/calcolata ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) per i campioni <i>wet only</i> 2007 nella stazione di Verbania Pallanza.....	54
32 B	Correlazione tra somma cationi/anioni ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ ) per i campioni <i>wet only</i> 2007 nella stazione di Verbania Pallanza.....	54
33 A	Correlazione tra conducibilità misurata/calcolata ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) per i campioni <i>wet only</i> 2007 nella stazione di Bellinzago.....	54
33 B	Correlazione tra somma cationi/anioni ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ ) per i campioni <i>wet only</i> 2007 nella stazione di Bellinzago.....	54
34	Piovosità annuale (periodo 2002-2008) nelle stazioni di monitoraggio di Alpe Devero (alpina), Verbania Pallanza(urbana) e Bellinzago (pianura) .....	56
35	Piovosità mensile (periodo 2002-2008) nella stazione di monitoraggio Alpe Devero.....	56
36	Piovosità mensile (periodo 2002-2008) nella stazione di monitoraggio Verbania Pallanza.....	57
37	Piovosità mensile (periodo 2002-2008) nella stazione di monitoraggio Bellinzago.....	57



38	Flussi annuali ( $\text{meq m}^{-2}\text{a}^{-1}$ ) relativi allo spettro ionico per il triennio 2006-2008. Nella parte superiore del grafico sono riportati i cationi, in quella inferiore gli anioni.....	58
39	Evoluzione temporale dei carichi di metalli nelle deposizioni atmosferiche.....	60
40	Trend relativo ai dati di pH nei laghi Paione.....	66
41	Evoluzione temporale delle concentrazioni di alluminio ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) nei laghi Paione.....	66
42	Evoluzione temporale delle concentrazioni di alluminio ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) nei laghi Boden.....	67
43	Confronto dei dati di pH delle due campagne di campionamento del 2000-2001 e 2007-2008 dei laghi alpini della Val Sesia e Ossola.....	67
44	Concentrazioni medie di alluminio in $\mu\text{gL}^{-1}$ vs pH nel triennio 2006-2008.....	68
45	Mappe dei carichi critici relative al cadmio (sinistra) ed al piombo (destra) .....	72
46	Confronto tra concentrazioni determinate nei campioni mineralizzati (articolato totale) e in quelli tal quali filtrati (disciolto) per arsenico e cromo.....	76
47	Confronto tra concentrazioni determinate nei campioni mineralizzati (articolato totale) e in quelli tal quali filtrati (disciolto) per manganese e cadmio.....	77
48	Confronto tra concentrazioni determinate nei campioni mineralizzati (particolato totale) e in quelli tal quali filtrati (disciolto) per nichel e piombo.....	78
49	Confronto in termini percentuali fra campioni di particolato totale e disciolto per cromo, manganese, nichel e piombo. Nelle etichette le concentrazioni medie ponderate sui volumi espresse in $\mu\text{gL}^{-1}$ .....	79
50	<i>Cluster analysis</i> nelle stazioni di Alpe Devero .....	80
51	<i>Cluster analysis</i> nella stazione di Bellinzago .....	81
52	<i>Cluster analysis</i> nella stazione di Verbania Pallanza.....	81
53	Rappresentazione in termini percentuali dei metalli di possibile origine antropica nella stazione di Verbania Pallanza.....	82
54	Deposizioni a livello nazionale di cadmio calcolate dall'EMEP per l'anno 2005 (EMEP, 2007).....	83
55	Deposizioni a livello nazionale di piombo calcolate dall'EMEP per l'anno 2005 (EMEP, 2007).....	84
56	<i>Cluster analysis</i> dei metalli presenti nei campioni mineralizzati contenenti il particolato totale.....	86
57	<i>Cluster analysis</i> dei metalli presenti nei campioni filtrati (non mineralizzati) contenenti il disciolto.....	86

58	PCA dei metalli e degli elementi in tracce dei 32 laghi alpini, previa autoscaling dei loadings (58 “ <i>scores</i> ”, 12 “ <i>loadings</i> ”).....	87
59	Confronto delle variazioni temporali di pH nei laghi alpini studiati (n=32), in tre periodi di campionamento: anni '80, '90 e anni '00.....	90
60	Confronto delle variazioni temporali di alluminio nei laghi alpini studiati (n=32), in tre periodi di campionamento: anni '80, '90 e anni '00.....	91
61	Indice di saturazione delle specie con potenziale di precipitazione in funzione del pH come predetto dal modello di speciazione Visual MINTEQ.....	93
62	Confronto fra concentrazioni di metalli ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) contro fattori di arricchimento nelle carote di sedimento.....	96

## *Indice delle tabelle*

<i>Fig.</i>		<i>Pag.</i>
1	Limiti di emissione in acque superficiali 152/06.....	6
2	Principali parametri geografici,morfometrici e geologici dei laghetti.....	16
3	Riduzioni significative delle emissioni di composti dello zolfo nel periodo 1980-2000 (Löfblad <i>et al.</i> , EMEP 2004).....	18
4	Riduzioni percentuali nelle emissioni di SO <sub>2</sub> nel periodo 1990-2004 e previsioni al 2010.....	18
5	Riduzioni significative delle emissioni degli ossidi di azoto nel periodo 1990-2000 (Löfblad <i>et al.</i> , EMEP 2004).....	22
6	Riduzioni delle emissioni di ammonio in Europa (Löfblad <i>et al.</i> , EMEP 2004).....	23
7	Criterio di qualità per controllo bilancio ionico.....	47
8	Conducibilitàequantità diluizioneinfinita a 20 °C.....	48
9	Criterio di validazione dei dati analizzati con due metodiche (ICP-OES e ICP-MS).....	49
10	Flussi annuali di macrocomponenti presenti nella deposizione umida (meq m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> ). In grigio sono indicati i macrocostituenti depurati dal contributo marino.....	58
11	Flussi di metalli nelle tre aree di deposizione atmosferica mg m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> e rispettivi limiti di rilevabilità del metodo (LOD). n.d.=non determinato.....	59
12	Caratteristiche chimiche del Lago Paione Superiore (medie 2006-2008).....	62
13	Caratteristiche chimiche del Lago Paione Inferiore (medie 2006-2008).....	62
14	Caratteristiche chimiche del Lago Boden Superiore (medie 2006-2008).....	63
15	Caratteristiche chimiche del Lago Boden Inferiore (medie 2006-2008).....	64
16	Concentrazioni di metalli (µg L <sup>-1</sup> ) nei laghi Paione e rispettivi limiti di rilevabilità del metodo (LOD).....	65
17	Concentrazioni di metalli (µg L <sup>-1</sup> ) nei laghi Boden e rispettivi limiti di rilevabilità del metodo (LOD).....	65
18	Principali parametri geografici,morfometrici e geologici dei laghetti.....	69
19	Principali caratteristiche chimiche dei laghetti in Val d'Ossola e Valsesia. Dati medi dei 28 siti di campionamento nel biennio 2007-2008.....	70
20	Statistica delle concentrazioni dei metalli in tracce nei 28 laghetti alpini nel periodo 2007-2008.....	70
21	Dati relativi ai carichi critici elaborati da APAT (L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici, APAT-CCE, 2004) a confronto con i carichi effettivi di Cd e Pb nelle aree di studio, espressi in g ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> .....	73
22	Differenti fonti di emissione di metalli pesanti.....	82



23	Confronto flussi EMEP e sperimentali nelle aree studiate.....	84
24	pH dei laghi alpini nei periodi 1980-1990; 1990-2000; 2000-2008.....	88
25	Concentrazioni di alluminio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) nel lago Paione superiore nei periodi 1980-1990; 1990-2000; 2000-2008.....	90
26	Valori di saturation index (SI) calcolati per il lago Paione Superiore in tre decenni.....	93
27	Coefficienti di correlazione ( $r$ ) tra le concentrazioni di campioni di età pre-industriale ( <i>sedimenti di fondo-bottom</i> ).....	96
28	Coefficienti di correlazione ( $r$ ) tra le concentrazioni di campioni di età contemporanea ( <i>sedimenti superficiali-top</i> ).....	96

## RIASSUNTO

Ad oggi lo stato dell'arte della ricerca sui metalli pesanti è indirizzata principalmente nei confronti di aree fortemente soggette all'impatto antropico, ed anche le indicazioni sulla potenziale tossicità di questi microcostituenti sono rivolte quasi esclusivamente alla salute umana.

Questa ricerca si è indirizzata invece sullo studio di aree alpine e subalpine collocate nel bacino imbrifero del lago Maggiore (Italia Nord-Occidentale), diversamente esposte all'impatto antropico, al fine di valutare, sia dal punto di vista chimico che ecologico, i rischi ambientali derivanti dalla deposizione dall'atmosfera di macro e microinquinanti. Lo studio ha considerato gli attuali livelli di concentrazione di inquinanti presenti nelle deposizioni atmosferiche che ricadono sugli ecosistemi d'acqua dolce in alta quota, e la stima di possibili arricchimenti, nel corso degli anni, nelle concentrazioni ai laghi di metalli pesanti.

A tal fine sono state prese in considerazione diverse aree di campionamento (sia per le deposizioni atmosferiche che per gli ecosistemi di acqua dolce) scelte sia per la loro collocazione geografica (secondo un gradiente di esposizione all'impatto antropico), sia per l'esistenza di serie storiche di dati chimici rilevati nel passato. I dati prodotti, relativi alle deposizioni, elaborati mediante test non parametrici e tecniche di analisi multivariata al fine di verificare eventuali andamenti temporali e possibili fonti emissive di origine, mostrano un quadro generale non particolarmente negativo in cui i valori ottenuti sono tendenzialmente in linea con quelli calcolati a livello europeo dall'EMEP (*Programma Europeo di Monitoraggio sul trasporto a lungo raggio degli inquinanti atmosferici*).

Per quanto riguarda invece la parte di ricerca sulle acque superficiali d'alta quota, si può affermare che seppure la maggior parte di questi laghi sono in una fase di recupero dall'acidificazione, continuano comunque ad essere interessati dalla deposizione di inquinanti dall'atmosfera, in particolare metalli pesanti, che a lungo termine potranno portare ad un nuovo peggioramento dell'equilibrio naturale.

Per studiare meglio questi cambiamenti climatici negli ecosistemi montani si è reso necessario un primo approccio integrato, basato su osservazioni a lungo termine assieme ad un'adeguata modellistica (Visual

MINTEQ). Sulla base di tali informazioni è di conseguenza stato possibile ipotizzare scenari in grado di valutare effetti diretti ed indiretti legati al trasporto a lunga distanza di sostanze inquinanti.

## **ABSTRACT**

Presently the state of the art of the scientific research on heavy metals is applied mainly to areas characterized by relevant anthropic impact. The main indications on the potential toxicity of these trace elements are related to human health.

This research focused on alpine and subalpine areas situated in the Maggiore Lake watershed (North-West Italy), exposed to elevate deposition of atmospheric pollutants. The main aim is to estimate the environmental risks posed by micropollutant depositions from the chemical and ecological point of view. The study considered present concentrations into atmospheric depositions that can affect surface water at high-altitude, and the possible inputs of heavy metals in different years.

Different sampling areas have been considered both for atmospheric depositions and surface water ecosystems. The study sites located along an altitudinal gradient are representative of varying level of anthropogenic impact. Results about trend deposition in atmosphere are in agreement with those calculated in Europe from EMEP (*Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe*). The data results were elaborated by means of statistical tests and multivariate analysis to investigate temporal trends and possible sources of emission.

The results on high-altitude lakes showed that even if a lot of them recovered from acidification, they are still affected by the deposition of pollutants from the atmosphere, especially of heavy metals.

An integrated approach based on long term observations with Visual MINTEQ model ([U.S. EPA](#)) has been applied to selected alpine lakes. This approach allowed to create future scenarios to evaluate the direct or indirect impacts of long range transport of air pollutants on these ecosystems.

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Metalli pesanti, impatto pesante

I metalli si differenziano dalle altre sostanze tossiche, perché la loro presenza nella crosta terrestre, sia pur in tracce, è di origine prevalentemente naturale: dunque, non possono essere creati né distrutti. I fenomeni naturali (eruzioni vulcaniche, incendi boschivi e maree) contribuiscono al ciclo naturale dei metalli, ma le emissioni antropogeniche giocano un ruolo altrettanto importante e talvolta maggiore di quello naturale (Adriano, 1986). Alterando il tasso di rilascio e di trasporto dei metalli pesanti nell'ambiente e modificando la dimensione dei processi biochimici in cui sono coinvolti, l'uomo ha determinato un aumento di alcuni ordini di grandezza sia delle emissioni che dei fattori di esposizione.

Il caso del piombo è un esempio che dimostra chiaramente le proporzioni della contaminazione, dei problemi ambientali e sanitari che ne derivano, la difficoltà di governarne il rilascio e, soprattutto l'enorme giovamento che salute e ambiente ne trarrebbero se si arrivasse a una riduzione delle emissioni. Le emissioni di piombo risalgono a più di ottomila anni fa, cioè ai primi tentativi di fusione, ma è il XX secolo a segnare un grande cambiamento. In generale fra il 1900 e il 1998 il consumo di metalli negli Stati Uniti è aumentato di sedici volte (United States Office of Air Quality EPA-454/R-00-002). Al momento del loro picco massimo, negli anni '80, le emissioni atmosferiche antropiche superavano quelle naturali di un rapporto di 28:1 per quanto riguarda il piombo e di un rapporto di 1,4:1 per il mercurio.

L'uso di benzine contenenti piombo, che ha caratterizzato il secolo scorso, ha portato l'inquinamento da piombo a livelli molto elevati, sebbene le prime tracce di questo elemento risalgano a circa 3000-3500 anni, con un picco intorno al d.C. durante il periodo Greco-Romano (Shotyk *et al.*, 1998; Bränvall *et al.*, 2004). Dati di background, relativi al nord Europa, evidenziano un range di concentrazioni nei sedimenti dei laghi di circa 2-18  $\mu\text{g g}^{-1}$  risalenti al 2000 a.C., di chiara origine naturale; nel successivo periodo industriale (intorno al 1800 d.C.) le concentrazioni aumentano da 20 a 120  $\mu\text{g}$

$\text{g}^{-1}$ , subendo un successivo e continuo incremento fino a picchi di  $200 \mu\text{g g}^{-1}$  relativo agli anni '70, per poi diminuire fino ad oggi. Anche a livello di deposizioni atmosferiche l'incremento di piombo passa da valori di  $15 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  negli anni '70 ai valori attuali pari a  $1 \text{ m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  (Renberg *et al.*, 2000).

Nei primi anni venti negli Stati Uniti venne prodotto e lanciato sul mercato piombo tetraetile, un additivo che durante la combustione ha la funzione di antidetonante e che avrebbe dovuto migliorare la performance complessiva del motore. Già prima che l'additivo fosse lanciato sul mercato, tanto i produttori quanto i funzionari governativi erano al corrente della pericolosità del composto, ma partirono dalla ottimistica previsione di poterne controllare il rilascio nelle fabbriche per proteggere i lavoratori (fonti World Meteorological Organization: <http://www.wmo.int/>). A partire dagli anni '70, con la riduzione del contenuto di piombo nelle benzine, le emissioni di questo metallo pesante sono diminuite di circa il 60-70% (Pacyna *et al.*, 2007).

L'elenco dei Paesi che hanno bandito la benzina "rossa" si è allungato negli anni costantemente e, benché siano ancora un centinaio quelli che continuano a usarla, alcuni hanno comunque provveduto a ridurre il contenuto di piombo o hanno cominciato a vendere la benzina "verde" (senza piombo). Nel complesso circa l'80% della benzina oggi utilizzata nel mondo è "verde" (Denier van der Gon & Appelman, 2009).

Il problema dell'inquinamento legato al traffico veicolare rimane comunque elevato. Infatti al posto dell'utilizzo del piombo come additivo antidetonante si è passati all'utilizzo dell'additivo a base di manganese, l'MMT (metilciclopentadienilmanganese tricarbonile) in grado anch'esso di aumentare il numero degli ottani del carburante. Benché l'US-EPA (Environmental Protection Agency) si fosse dichiarata contraria al suo uso fino a che non fossero emersi dati sugli effetti sanitari questa venne commercializzata ugualmente (Davis *et al.*, 1998).

Nonostante siano trascorsi quindici anni da quando l'Organizzazione Mondiale della Sanità descrisse l'avvelenamento da piombo come "uno dei peggiori problemi ambientali del mondo" (Tong *et al.*, 2000), questa valutazione rimane ancora di attualità.

Ai fini di indagare nell'ambito di questo inquinamento, il monitoraggio della deposizioni atmosferiche umide e secche costituisce uno

dei metodi più immediati per ottenere informazioni sui meccanismi di rimozione delle sostanze inquinanti presenti in atmosfera e correlabili con i processi ambientali ed antropici che vi intervengono.

La deposizione umida di inquinanti (Bonanni *et al.*, 2000) si verifica anche in zone lontane dalla sorgente e consta essenzialmente di due fasi: un processo di trasferimento degli inquinanti in fase acquosa o di inglobamento delle particelle nelle goccioline che costituiscono la nube per nucleazione, e la successiva rimozione per impatto diretto (*rainout*) o per trascinamento degli inquinanti sottostanti la nube durante l'evento meteorico (*washout*).

Il processo di deposizione secca consiste nella rimozione degli inquinanti atmosferici in assenza di precipitazione ed è dovuto al trasferimento dell'inquinante, dallo strato turbolento sovrastante la superficie recettrice, allo strato immediatamente in contatto con essa. Gli effetti aerodinamici e, in generale, la velocità di deposizione, che aumenta all'aumentare della turbolenza e dipende dalle caratteristiche della superficie, sono responsabili del trasporto di gas e particelle in prossimità della superficie.

Dal compartimento aria dove si formano i fenomeni di precipitazione il problema si sposta al compartimento acqua. I metalli sono introdotti nei sistemi acquatici (oltre che dalle deposizioni dirette sulla superficie) come conseguenza dell'erosione dei terreni e delle rocce, dalle eruzioni vulcaniche, e dalle diverse attività umane che coinvolgono estrazione mineraria, trattamento, o uso di metalli e/o sostanze che li contengono.

Quando il pH dell'acqua, che nella maggior parte degli ecosistemi acquatici è compreso fra 6 ed 8, diminuisce, la solubilità del metallo aumenta e le particelle del metallo diventano più mobili, motivo per cui sono più tossici in acqua dolce, come ad esempio il caso dell'alluminio. Inoltre, a differenza di altre sostanze tossiche quali ad esempio alcuni antiparassitari organici, i metalli non subiscono processi di degradazione biologica e pertanto mantengono la loro tossicità nel tempo.

## 1.2 Aspetti normativi

Nella consapevolezza delle possibili ripercussioni ambientali e sanitarie dovute alla presenza dei metalli pesanti negli ecosistemi aria e acqua,

la normativa (sia nazionale che internazionale) nel corso degli anni si è evoluta al fine di garantire livelli di indagine e controllo adeguati.

La problematica dell'inquinamento a lunga distanza ha cominciato ad assumere notevole rilevanza fin dagli anni 60 quando per la prima volta venne evidenziata una correlazione tra i danni provocati dal fenomeno dell'acidificazione delle acque di alcuni laghi scandinavi con le emissioni di ossidi di zolfo provenienti dal continente europeo (Skjelkvåle *et al.*, 2001). Nel periodo compreso tra il 1972 ed il 1977 diversi studi (Ottar 1977, Harriss *et al.*, 1984) confermarono l'inquinamento degli strati superiori della troposfera ed il trasporto dei metalli per migliaia di chilometri, prima della loro rimozione.

Questo fenomeno venne aggravato dall'utilizzo di alti camini negli impianti industriali e nelle centrali termoelettriche, costruiti soprattutto per favorire la dispersione a livello locale degli inquinanti rispetto alla sorgente di emissione, ma altresì responsabili dell'inquinamento a lunga distanza. Oltre alle emissioni da combustione per la produzione di energia, l'inquinamento atmosferico ha risentito dei processi di combustione da traffico autoveicolare, da riscaldamento domestico, nonché dalla attività vulcanica e da particolari attività microbiologiche che determinano emissioni nell'atmosfera di inquinanti (composti dello zolfo, dell'azoto, metalli pesanti, composti organici volatili, composti organici persistenti).

Al fine di proteggere l'ambiente e la salute dell'uomo dall'azione dei metalli pesanti il 13 novembre 1979 a Ginevra i Paesi membri dell'UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) hanno firmato la [“Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza”](#) (*Long-Range Transboundary Air Pollution*), che ha portato alla pianificazione di impegni a livello internazionale di riduzione delle emissioni di inquinanti atmosferici, attraverso l'adozione di una serie di Protocolli. La Convenzione è il primo accordo internazionale che ha fissato dei valori limite per gli inquinanti atmosferici pericolosi per l'ambiente e, con la successiva integrazione di 8 protocolli (*Protocollo di Ginevra del 1984*: finanziamento a lungo termine del programma di sorveglianza continua e valutazione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero, ratificato dall'Italia con la legge 488 del 1988; *Protocollo di Helsinki del 1985*: riduzione delle emissioni

di zolfo, ratificato dall'Italia con la legge 487 del 1988; Protocollo di Sofia del 1988: riduzione delle emissioni di ossidi di azoto, ratificato dall'Italia con la legge 39 del 1992; Protocollo di Ginevra del 1991: riduzione delle emissioni di composti organici volatili, ratificato dall'Italia con la legge 146 del 1995; Protocollo di Oslo del 1994: ulteriori riduzioni delle emissioni di zolfo, ratificato dall'Italia con la legge 207 del 1998; Protocollo di Aarhus del 1998: riduzione delle emissioni di metalli pesanti, firmato dall'Italia; Protocollo di Aarhus del 1998: riduzione delle emissioni di composti organici persistenti, ratificato dall'Italia con la legge 125 del 2006; Protocollo di Gothenburg del 1999: abbattimento dei processi di acidificazione ed eutrofizzazione, firmato dall'Italia.), ha allargato il suo campo d'azione alle sostanze che minacciano in modo più diretto la salute umana e gli ecosistemi.

L'Italia ha ratificato la Convenzione nel 1982 (L. 27 aprile 1982, n. 289 <sup>(1)</sup>). Degli 8 protocolli che integrano la Convenzione di Ginevra del 1979, quello di Protocollo di Aarhus (UN/ECE 1998, Aarhus, Denmark), firmato anche dall'Italia, ha come obiettivo la regolazione e la riduzione delle emissioni di metalli pesanti in atmosfera con particolare attenzione per cadmio, piombo e mercurio (vedi Appendice A). Con la Legge del 27 ottobre 1988 n. 488 <sup>(2)</sup> si ha la ratifica ed esecuzione del protocollo alla convenzione del 1979 sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza, relativo al finanziamento a lungo termine del Programma concertato di sorveglianza continua e di valutazione del trasporto a lunga distanza di sostanze inquinanti atmosferiche in Europa (EMEP), adottato a Ginevra il 28 settembre 1984.

<sup>(1)</sup> LEGGE 27 APRILE 1982, n. 289 (GU n. 144 Suppl.Ord. del 27/05/1982)  
Ratifica ed esecuzione della Convenzione sull'inquinamento atmosferico attraverso le frontiere a lunga distanza, adottata a Ginevra il 13 novembre 1979.

<sup>(2)</sup> LEGGE 27 OTTOBRE 1988, n. 488 (GU n. 269 Suppl.Ord. del 16/11/1988)  
Ratifica ed esecuzione del protocollo alla Convenzione del 1979 sull'inquinamento atmosferico attraverso le frontiere a lunga distanza, relativo al finanziamento a lungo termine del programma concertato di sorveglianza continua e di valutazione del trasporto a lunga distanza di sostanze inquinanti atmosferiche in Europa (EMEP), adottato a Ginevra il 28 settembre 1984.



Tra le finalità della legge vi è quella di garantire la raccolta di informazioni esaurienti sulle concentrazioni di tali inquinanti nell'aria ambiente e nelle deposizioni atmosferiche totali (frazione secca più umida). Il campionamento e l'analisi dei tassi di deposizione di questi inquinanti nelle deposizioni atmosferiche totali sono state definite dall'Istituto Superiore di Sanità (Menichini *et al.*, 2006), così come previsto dall'Allegato V <sup>(5)</sup>, del D.Lgs. 152/07. Per quanto riguarda le acque superficiali i limiti di emissione dei metalli pesanti sono definiti nel D.Lgs 152/06 (tabella 3, allegato 5) <sup>(6)</sup> (Tab.1).

Tab.1 Limiti di emissione in acque superficiali 152/06.

Alluminio	mgL <sup>-1</sup>	≤ 1
Arsenico	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,5
Bario	mgL <sup>-1</sup>	≤ 20
Boro	mgL <sup>-1</sup>	≤ 2
Cadmio	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,02
Cromo totale	mgL <sup>-1</sup>	≤ 2
Ferro	mgL <sup>-1</sup>	≤ 2
Manganese	mgL <sup>-1</sup>	≤ 2
Mercurio	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,005
Nichel	mgL <sup>-1</sup>	≤ 2
Piombo	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,2
Rame	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,1
Selenio	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,03
Zinco	mgL <sup>-1</sup>	≤ 0,5

- (3) Decreto Legislativo 3 agosto 2007, n. 152  
 “Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente” pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 213 del 13 settembre 2007 – Supplemento Ordinario n. 194 (Rettifica G.U. n. 282 del 1 dicembre 2004).
- (4) DIRETTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO  
 del 15 dicembre 2004 concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.
- (5) ALLEGATO V. Criteri per la verifica di assoggettabilità di cui all'art.20.
- (6) Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152  
 “Norme in materia ambientale” pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96

### 1.3 Obiettivi

Nella ricerca sono stati considerati alcuni metalli sia nelle deposizioni atmosferiche che in alcuni ecosistemi di acqua dolce, scelti in base alla loro collocazione geografica e all'esistenza di serie storiche di dati, allo scopo di poter fornire informazioni sulle variazioni e lungo termine.

La ricerca sulle deposizioni atmosferiche e sui metalli pesanti, e il loro trasporto a lunga distanza, si inserisce all'interno di progetti di ricerca nazionali ed internazionali quali ICP Waters e Life+ FUTMON (Box 1 e 2).

## Box 1

### ICP Waters

L'International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes fu costituita sotto il Corpo Esecutivo della Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) nel luglio del 1985 ad Helsinki. Da allora, ICP Waters ha prodotto importanti contributi che documentano gli effetti sul trasporto a lunga distanza degli inquinanti ed implementano il Protocollo in seno alla Convenzione. ICP Waters è uno dei sette Programmi che fanno parte del Working Group on Effects (WGE) nell'ambito della Convenzione di Ginevra. L'obiettivo del Programma è di stabilire una rete internazionale di monitoraggio sulle acque superficiali e proporre metodiche di analisi e campionamenti armonizzate a livello internazionale, al fine di valutare la relazione dose/risposta e di definire i trend dei fenomeni di acidificazione. l'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi (ISE di Pallanza) del CNR agisce come National Focal Centre italiano nell'ambito del progetto, gestendo la raccolta dei dati e i contatti con il Centro di Coordinamento Internazionale, presso il NIVA (Norwegian Institute for Water Research).



## Box 2

### FutMon



Il progetto FutMon (Further Development and Implementation of an EU-level Forest Monitoring System) punta sulla creazione di un sistema di controllo pan-europeo degli ecosistemi forestali come strumento di base per ottenere informazioni utili nell'ambito della politica sulle foreste dell'Unione Europea per adempiere agli obblighi internazionali relativi all'attuazione e allo sviluppo della politica comunitaria nel settore dell'ambiente e della legislazione ambientale. Il progetto è finanziato dal Programma Life+ il cui scopo più in particolare è la realizzazione del Sesto programma di azione comunitario per l'ambiente. FutMon raggruppa 38 Istituzioni in 24 Paesi dell'EU, tra cui il Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali, Corpo Forestale dello Stato – Ufficio CONECOFOR.

### CONECOFOR

La Rete Nazionale per il Controllo degli Ecosistemi Forestali (CONECOFOR) è stata istituita nel 1995 dal Corpo Forestale dello Stato, con l'obiettivo di studiare le interazioni ecologiche tra le componenti strutturali e funzionali degli ecosistemi forestali e i fattori di pressione e cambiamento su larga scala (inquinamento atmosferico, cambiamenti climatici, variazione dei livelli di biodiversità). Il Programma CONECOFOR, svolto nel quadro della Convenzione Internazionale UN/ECE sull'Inquinamento Atmosferico Transfrontaliero a Lungo Raggio ed in attuazione del Regolamento (CE) n. 2152/2003 sul monitoraggio delle foreste e delle interazioni ambientali (Forest Focus), è basato su 31 aree permanenti sparse su tutto il territorio nazionale e rappresentative di tutte le principali comunità forestali italiane (faggete, peccete, cerrete, leccete, foreste planiziali, ecc.); 24 aree su 31 si trovano in aree montane, tra 700 e 1900 m s.l.m., 17 sono ubicate nel territorio di aree protette, mentre in 22 aree sono presenti habitat o specie di interesse comunitario o prioritarie (Direttiva Habitat CE n. 92/43).



Obiettivo del lavoro è di ottenere un quadro delle concentrazioni dei metalli sia nelle deposizioni atmosferiche nell'area subalpina, che negli ecosistemi lacustri d'alta quota.

La ricerca si propone di:

- 1) valutare l'effetto dei macro e microinquinanti depositati sulle acque superficiali;

- 2) distinguere fra le sorgenti locali di inquinamento e gli apporti dovuti al trasporto da lunga distanza;
- 3) valutare se gli attuali livelli di concentrazione dei metalli nelle deposizioni atmosferiche sono ancora oggi critici per gli ecosistemi acquatici, dal momento che i valori delle concentrazioni degli ioni solfato, responsabili del fenomeno delle piogge acide e della conseguente mobilitazione di elementi tossici per il biota (Fjellheim *et al.*, 2000 e Schindler D.W., 2001) sono diminuiti rispetto al passato (Rogora *et al.*, 2001);
- 4) stimare infine possibili arricchimenti nelle concentrazioni a lago di metalli pesanti, di origine antropica, nel corso del tempo.

Questi aspetti sono stati indagati attraverso:

- 1) l'analisi dei trend di inquinanti nelle acque superficiali lacustri;
- 2) l'utilizzo delle tecniche multivariate per individuare “*pattern*” spaziali nella distribuzione dei metalli pesanti e degli elementi in tracce nei laghi alpini, al fine di formulare ipotesi sulle possibili origini degli apporti a lago;
- 3) il confronto dei flussi di inquinanti misurati nelle deposizioni con quelli previsti dai modelli messi a punto dall'EMEP (Programma Europeo di Monitoraggio sul trasporto a lungo raggio degli inquinanti atmosferici) e dalla UNECE- Long Range Transort Convention;
- 4) la determinazione analitica delle concentrazioni di macro e micro costituenti nella fase liquida e particellata di campioni di deposizione atmosferica, grazie alla quale è possibile confrontare l'importanza relativa delle frazioni disciolta rispetto al totale.;
- 5) l'applicazione di un modello predittivo per simulare diversi scenari di futura deposizione di inquinanti;
- 6) il confronto fra le concentrazioni di metalli nelle acque ed i fattori di arricchimento nelle carote di sedimenti di età preindustriale.

## 2. AREA DI STUDIO ED ECOSISTEMI CONSIDERATI

I siti di campionamento delle deposizioni atmosferiche e delle acque lacustri degli ecosistemi alpini, si trovano all'interno del bacino imbrifero del Lago Maggiore, nell'Italia Nord-Occidentale (Fig.1), ad eccezione dell'area di Bellinzago (NO), già in Pianura Padana, ma immediatamente prossima al bacino stesso.

La scelta delle aree è stata effettuata sulla base del fatto che le masse d'aria umide che attraversano la Pianura Padana impattano con le Alpi provocando elevate precipitazioni (Colombo *et al.*, 2008).

In particolare il campionamento delle deposizioni atmosferiche è stato effettuato nei seguenti siti:

- **Alpe Devero:** situata nelle Alpi Lepontine in Valle Antigorio in località Pizzo Fizzo, Lago di Devero (Varzo, Verbania) a 1860 m s.l.m. in una zona remota del Parco Regionale Veglia-Devero. L'origine di tale ambiente è legata al modellamento glaciale (ghiacciaio della Rossa), in cui sono evidenti le tracce lasciate della sua azione: rocce montonate, massi erratici, ampi accumuli morenici, numerosi laghi alpini e altipiani. Le rocce prevalenti sono di tipo metamorfico (Calcescisto, Serpentinite, Gneiss). La piovosità dell'area è circa 1210 mm/anno (valore medio degli anni 2004-2006).
- **Verbania Pallanza:** zona di interesse soprattutto turistico, a 208 m s.l.m., con significativo traffico veicolare soprattutto nel periodo estivo. A Sud-Ovest di Pallanza, a circa 10 km in linea d'aria, si trova la zona del Cusio, in cui la tipologia produttiva è rappresentata prevalentemente dall'industria meccanica, frazionata in numerose aziende di medie e piccole dimensioni, nonché da numerosi laboratori artigianali a conduzione semi-familiare sparsi in modo capillare su tutto il territorio. Queste attività produttive consistono soprattutto in rubinetterie e aziende ad esse collegate. Nelle vicinanze è inoltre presente un inceneritore per rifiuti solidi urbani situato a Mergozzo.

Dal punto di vista geomorfologico la zona è caratterizzata da rilievi montuosi su varie acclività. La piovosità dell'area è tra le più elevate di

tutto il Piemonte: circa 1548 mm/anno (valore medio nello stesso triennio 2004-2006).

- **Bellinzago:** si trova al margine settentrionale-occidentale delle Pianura Padana, in località Isola del Bosco Vedro (Cameri, Novara) a circa 135 m s.l.m. in una Riserva Speciale del Parco del Ticino, in vicinanza di numerose attività antropiche. Il parco della Valle del Ticino, assieme all'analogo lombardo, è uno dei maggiori parchi fluviali Europei. Negli ultimi anni, l'ampliamento dell'aeroporto di Malpensa (VA), il potenziamento delle linee di collegamento, la presenza di numerosi insediamenti produttivi, fra i quali si ricorda il polo chimico e petrolchimico di S. Martino di Trecate (NO), a circa 4 km in linea d'aria a Sud-Est di Cameri, e la centrale ENEL di Turbigo (MI), a circa 7 km in linea d'aria a Nord-Est di Cameri, hanno reso il territorio di particolare interesse per le possibili ricadute ambientali. Dal punto di vista geomorfologico la zona è caratterizzata da depositi alluvionali e fluvio-glaciali. L'utilizzazione prevalente è la cerealicoltura estiva (riso, mais) e colture foraggere di prato stabile e avvicendate nonostante alcune moderate limitazioni che possono ridurre tali attività, legate alla scarsa profondità, alla pietrosità eccessiva e a un drenaggio interno rapido. La piovosità dell'area è di circa 869 mm/anno (valore medio degli anni 2004-2006).



Fig. 1 Disposizione spaziale dei siti di campionamento nel bacin imbrifero del Lago Maggiore.

- Siti di campionamento delle deposizioni atmosferiche
- ▲ Ecosistemi acquatici alpini

La scelta di queste aree si è quindi basata sulla loro rappresentatività di contesti territoriali con impatto antropico più o meno accentuato (Tornimbeni *et al.*, 2007). L'area del Devero inoltre, lontana dal contatto diretto e quotidiano con attività antropiche, può essere utilizzata quale area di riferimento utile nella valutazione del trasporto atmosferico di inquinanti.

Per le analisi delle acque superficiali di sistemi lentici alpini sono stati individuati i seguenti:

- **Laghi alpini del Paione:** bacini lacustri di erosione glaciale distribuiti in anfiteatri morenici (Fig.2). Lo studio verte sul Paione Superiore (con un'area di 0,0086 km<sup>2</sup> a 2269 m s.l.m.) e sul Paione Inferiore (con un'area di 0.0068 km<sup>2</sup> a 2002 m s.l.m.) facenti parte di un gruppo di tre laghi di circo siti sotto il Passo Paione (m 2429) in una valle laterale sinistra della Val Bognanco (Domodossola, VB). Questi laghi alpini sono studiati da sempre perché grazie alle loro caratteristiche chimiche risultano sensibili

ed efficaci “sonde” utili per valutare l’evoluzione e la gravità delle patologie che affliggono la biosfera e, in particolare, per studiare l’effetto del trasporto atmosferico di inquinanti. I Paioni hanno range di conducibilità ed alcalità molto bassi (rispettivamente conducibilità compresa fra 8,5 e 12,5  $\mu\text{S cm}^{-1}$  0,02 – 0,05 meq  $\text{L}^{-1}$ ) che li rende suscettibili al fenomeno dell’acidificazione. Nel corso degli ultimi vent’anni l’acidità delle acque di questi laghi è andata progressivamente diminuendo arrivando ad oggi ad un range di pH compreso tra circa 6,20-6,60.



Fig.2 Lago del Paione Superiore (2269 m s.l.m.), Val Bognanco.

- **Laghi alpini Boden:** due piccoli bacini d’alta quota situati in Val Formazza , vicino al confine con la Svizzera. Si trovano rispettivamente a 2234 m s.l.m. il lago Boden Inferiore e a 2243 m. Boden Superiore. Questi laghi sono collocati in bacini formati in parte da rocce solubili ed alcaline e sono caratterizzati da acque ben tamponate (pH 7,8-8,1, alcalinità 0,450-0,550 meq  $\text{L}^{-1}$ ), con un elevato contenuto in soluti. L’idrochimica di questi laghi dipende fortemente dai processi di “*weathering*”, ed è quindi particolarmente influenzata dalle variazioni meteo-climatiche che regolano tali processi. (Rogora *et al.*, 2004) (Fig 3).





Fig.3 Laghi Boden (Val Formazza).

Per studiare i fenomeni di inquinamento atmosferico transfrontaliero sono stati inoltre considerati 28 laghi d'alta quota lontani da fonti di inquinamento, situati nel distretto sud delle Alpi Centrali (Val d'Ossola, VB e Val Sesia, VC). Questa selezione è rappresentativa dell'intera popolazione di laghi alpini presenti nell'area di studio. I campionamenti della maggior parte di questi laghi si sono svolti in due campagne nel biennio 2000-2001 e successivamente nel 2007-2008, mentre per Boden e Paioni il monitoraggio è regolare (da tre a quattro campionamenti nel periodo tardo-estivo autunnale) dalla fine degli anni '70.

Le coordinate geografiche ed i principali parametri geologici e morfometrici dei laghetti sono riportati nella tabella 2 mentre in figura 4 è rappresentata la distribuzione spaziale.



Fig. 4 Distribuzione spaziale dei laghetti alpini.

Tab.2 - Principali parametri geografici, morfometrici e geologici dei laghetti.

				Map Datum Roma 1940	
	Valle	Quota m s.l.m.	Natura del terreno	Long. E ° ' "	Lat. N ° ' "
Capezzone	Strona	2100	roccia	08 12 36	45 56 26
Talamone	Sorba (Sesia)	2085	roccia	04 27 20	45 43 24
Tre Vescovi	Sorba (Sesia)	2350	roccia/morena	04 37 00	45 43 31
Laghetto	Gronda (Sesia)	2366	roccia/morena	07 56 06	45 44 58
Cortese	Vogna (Sesia)	2195	morena/prato	07 54 41	45 46 35
Tillio	Vogna (Sesia)	2190	roccia/prato	07 54 49	45 47 00
Plaida	Vogna (Sesia)	2460	roccia	07 52 48	45 46 53
Balma	Vogna (Sesia)	2315	roccia/morena	07 52 40	45 47 13
Bianco del Rissuolo	Vogna (Sesia)	2332	roccia	07 52 48	45 48 34
Nero del Rissuolo	Vogna (Sesia)	2672	roccia	07 52 26	45 49 05
Tailly Inferiore	Otro (Sesia)	2386	roccia/morena	07 55 18	45 49 38
Tailly Superiore	Otro (Sesia)	2430	roccia/morena	07 54 56	45 49 55
Grande	Anzasca	2269	roccia/morena	08 04 44	46 00 15
Sfondato	Anzasca	2422	roccia/morena	08 05 20	46 00 30
Campo	Bognanco	2290	roccia/morena	08 07 50	46 07 46
Agro	Bognanco	2041	roccia	08 10 37	46 10 13
Ragozza	Bognanco	2002	roccia /prato/morena	08 09 46	46 09 17
Andromia	Bognanco	1895	roccia	08 14 22	46 09 55
Variola Superiore	Bognanco	2190	roccia	08 12 42	46 10 48
Variola Medio	Bognanco	2130	roccia	08 12 55	46 10 35
Variola Inferiore lungo	Bognanco	2117	roccia	08 13 02	46 10 30
Pian Boglio	Devero	1983	prato	08 18 11	46 21 40
Pojala	Devero	2305	roccia	08 20 05	46 19 46
Nero di Formazza	Formazza	2428	roccia/morena	08 26 50	46 25 03
Superiore	Formazza	2254	roccia	08 27 32	46 20 06
Gelato	Isorno	2418	roccia/morena	08 26 30	46 15 01
Matogno	Isorno	2087	prato	08 24 05	46 15 03
Panelatte	Vigizzo	2063	morena/prato	08 27 29	46 12 10

### 3. EMISSIONI E DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE

In questo paragrafo viene considerata l'evoluzione delle emissioni e delle deposizioni in Europa, dal 1980 al 2006, per ossidi di zolfo e azoto, ammonio (composti acidificanti) e metalli pesanti di origine antropica. Successivamente viene analizzata la situazione italiana più in dettaglio.

#### 3.1 Il quadro generale europeo

##### 3.1.1 Ossidi di zolfo

Dal quadro generale, emerge che nella maggior parte d'Europa si è registrato un calo costante e di ampie proporzioni delle emissioni di zolfo (Löfblad *et al.*, EMEP 2004). La riduzione media complessiva è stata circa del 70% con marcate differenze fra i vari Paesi; vicina al 90% per Austria, Germania, Svizzera e Paesi del Nord Europa, mediamente intorno al 40% per le regioni del sud est Europa. In alcuni Paesi del bacino Mediterraneo si è avuto, al contrario, un incremento delle emissioni (Tab.3).

La maggiore riduzione si è verificata a partire dai primi anni '90, grazie alla ripresa economica dell'est europeo. La diminuzione nelle emissioni ha avuto come risultato quello di ridurre i livelli di inquinamento atmosferico e, nel complesso, ambientale. La riduzione di solfato in aria e nelle deposizioni, che ha portato ad un incremento del pH delle piogge, è diminuita anche se non altrettanto marcatamente come le emissioni (Fig.5).

Per quanto riguarda il biossido di zolfo la tabella 4 mostra come nel periodo 1990-2004 più della metà dei Paesi europei abbia ridotto di circa il 60% le emissioni in atmosfera, mentre circa un quarto di questi più dell'80%. Solo due Paesi riportano un incremento dei livelli di emissione (Turchia e Grecia), che può essere spiegato da un maggiore tasso di crescita della loro economia e una relativa aumentata domanda di energia.

Tab. 3 Riduzioni significative delle emissioni di composti dello zolfo nel periodo 1980-2000 (Löfblad *et al.*, EMEP 2004).

<b>Austria</b>	90%
<b>Bielorussia</b>	80%
<b>Repubblica Ceca</b>	85-90%
<b>Danimarca</b>	90%
<b>Estonia</b>	65-70%
<b>Finlandia</b>	85-90%
<b>Francia</b>	80%
<b>Germania</b>	90%
<b>Italia</b>	75%
<b>Lettonia</b>	85%
<b>Lituania</b>	85%
<b>Olanda</b>	85-90%
<b>Norvegia</b>	80%
<b>Polonia</b>	60-65%
<b>Repubblica Slovacca</b>	85%
<b>Svizzera</b>	80-85%
<b>Svezia</b>	85-90%
<b>Gran Bretagna</b>	90%

Tab. 4 Riduzioni percentuali nelle emissioni di SO<sub>2</sub> nel periodo 1990-2004 e previsioni al 2010.

	<b>1990-2004 %</b>	<b>2010 %</b>
<i>Partecipanti al protocollo di Gothenburg</i>		
<b>Bulgaria</b>	-53,7	-57,0
<b>Danimarca</b>	-86,9	-70,0
<b>Finlandia</b>	-68,0	-55,0
<b>Germania</b>	-89,4	-90,0
<b>Gran Bretagna</b>	-77,5	-83,0
<b>Lettonia</b>	-95,9	-10,0
<b>Lituania</b>	-84,8	-35,0
<b>Lussemburgo</b>	-84,6	-73,0
<b>Paesi Bassi</b>	-65,1	-75,0
<b>Norvegia</b>	-52,8	-58,0
<b>Portogallo</b>	-36,0	-53,0
<b>Repubblica Ceca</b>	-67,9	-85,0
<b>Romania</b>	-47,7	-30,0
<b>Slovacchia</b>	-82,1	-80,0
<b>Slovenia</b>	-72,2	-86,0
<b>Spagna</b>	-35,3	-65,0
<b>Svezia</b>	-59,8	-44,0
<b>Svizzera</b>	-59,9	-40,0
<i>Firmatari protocollo di Gothenburg</i>		
<b>Austria</b>	-60,8	-57,0
<b>Belgio</b>	-57,3	-72,0
<b>Croazia</b>	-52,2	-61,0
<b>Francia</b>	-63,7	-68,0
<b>Grecia</b>	10,3	7,0
<b>Ireland</b>	-61,8	-76,0
<b>Italy</b>	-72,4	-70,0
<b>Ungheria</b>	-76,3	-46,0
<i>Altri</i>		
<b>Albania</b>	-56,8	-59,5
<b>Federazione russa</b>	-69,6	-59,7
<b>Turchia</b>	18,0	12,4
<b>Ucraina</b>	-70,8	-48,0

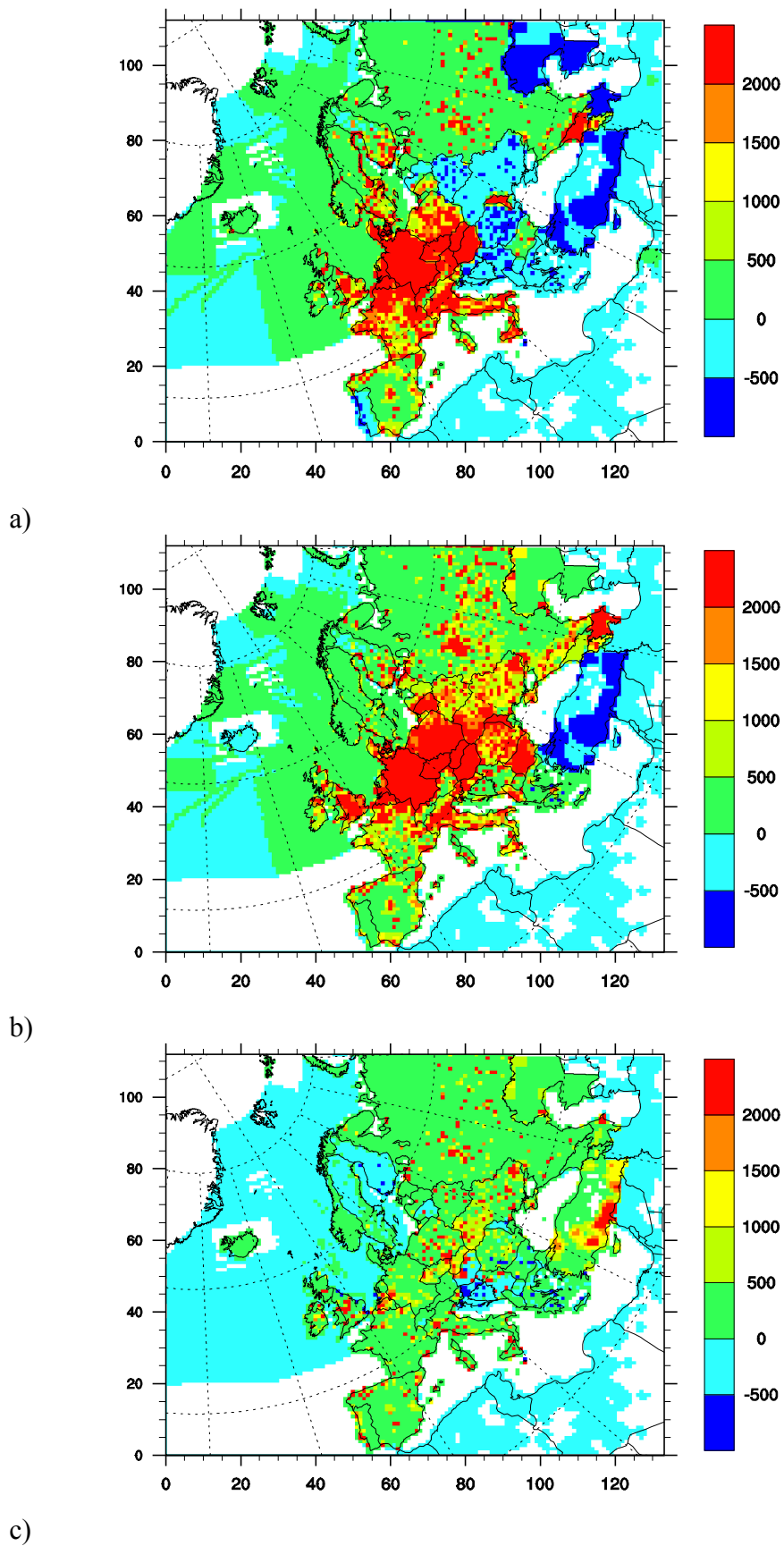


Fig. 5 Distribuzione spaziale della riduzione di emissioni di SO<sub>2</sub> ( $\text{ty}^{-1}$ ) in Europa.  
a) 1980-1990, b) 1990-2000, c) 2000-2004 (EMEP, 2007)

Al fine di raggiungere gli obiettivi fissati per fine 2010 dal Protocollo di Gothenburg sono previste, come si osserva in tabella 4, ulteriori rilevanti diminuzioni percentuali nelle emissioni ossido di zolfo per tutti i Paesi europei.

Contemporaneamente a queste riduzioni, tuttavia si osservano e sono previsti incrementi nelle emissioni e deposizioni di ossidi di zolfo, pari a circa il 20-30%, derivanti dal settore della navigazione internazionale (proiezioni tendenziali al 2020, Convenzione internazionale MARPOL 73/78 adottata nel 1997 ed entrata in vigore in data 19 maggio 2005 sulla riduzione del tenore di zolfo). L'International Maritime Organization ha stimato in 22,7 milioni di tonnellate le emissioni di ossidi di zolfo nel 2006, provenienti dal settore dei trasporti marittimi che utilizza combustibili ad alto tenore di zolfo, con un incremento a 26,2 milioni di tonnellate nel 2020, secondo uno scenario "*Business-as-usual*" (J. Alcampo, "Scenarios as Tools for International Environmental Assessments"). In Italia la navigazione è responsabile di 12.645 migliaia di tonnellate di CO<sub>2</sub>, e di 198 migliaia di tonnellate di ossidi di azoto, rispettivamente pari al 9% e al 27% del totale emesso dal settore dei trasporti. Ma è soprattutto responsabile della quasi totalità (96%) delle emissioni di zolfo, sottoforma di SO<sub>2</sub> (IMO, 2009).

E' da sottolineare il fatto che il problema legato alle emissioni delle navi da trasporto non è incluso nel Protocollo di Gothenburg e nonostante siano stati presi alcuni provvedimenti il problema delle riduzioni delle emissioni di SO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> è attualmente in discussione presso l'organo competente IMO (International Maritime Organization).

### 3.1.2 Ossidi di azoto

Per quanto riguarda gli ossidi di azoto il calo registrato nelle emissioni risulta generale, meno rapido rispetto alle emissioni di zolfo, e solo a partire dal 1990 circa (Tab.5). La riduzione totale è stimabile intorno al 30-40% (Löfblad *et al.*, 2004). La riduzione che si è avuta dai primi anni '90 al 2006 è principalmente dovuta alla diminuzione delle emissioni derivanti da impianti di combustione industriali e domestici (circa il 40%), mentre la riduzione nel settore dei trasporti si aggira attorno al 25%. Grandi riduzioni nelle deposizioni di ossidi di azoto sono state registrate nei primi anni '90 (Tab.5) e

hanno coinvolto soprattutto Germania, Repubblica Ceca ed altri stati dell'est Europeo, quali Ucraina, Repubbliche baltiche e Bulgaria. Tuttavia, molti Paesi sono ancora lontani dal raggiungimento degli obiettivi prefissi dal Protocollo di Gothenburg. Soltanto due dei partecipanti al protocollo (la Romania e la Bulgaria) hanno ottenuto nel 2004 una riduzione nella deposizione degli NOx superiore alle previsioni modellistiche per il 2010.

Più della metà dei firmatari e dei partecipanti al Protocollo di Gothenburg difettano del 20% o di più nella riduzione designata al 2010 e per molti Paesi si stima addirittura il 30-40%.

Le maggiori deposizioni di azoto, così come per lo zolfo, si verificano nelle regioni che presentano le emissioni più cospicue.

Tab. 5 Riduzioni significative delle emissioni degli ossidi di azoto nel periodo 1990-2000 (Löfblad *et al.*, EMEP 2004).

<b>Austria</b>	10%
<b>Bielorussia</b>	50%
<b>Repubblica Ceca</b>	45-50%
<b>Danimarca</b>	25%
<b>Estonia</b>	40%
<b>Finlandia</b>	20%
<b>Germania</b>	40%
<b>Italia</b>	20-25%
<b>Lettonia</b>	65%
<b>Lituania</b>	70%
<b>Norvegia</b>	1%
<b>Polonia</b>	35%
<b>Repubblica Slovacca</b>	50%
<b>Svizzera</b>	30%
<b>Svezia</b>	30%
<b>Gran Bretagna</b>	45%

L'azoto ossidato viene trasportato per distanze maggiori e contribuisce al problema dell'ozono troposferico poiché gli NOx sono importanti precursori della formazione dell'ozono.

In figura 6 sono presentati i risultati relativi alle deposizioni di ossidi di azoto in Europa per gli anni 1990, 1995, 2000, 2004 e la previsione secondo il Protocollo di Gothenburg al 2010 calcolati dall'EMEP (2006).



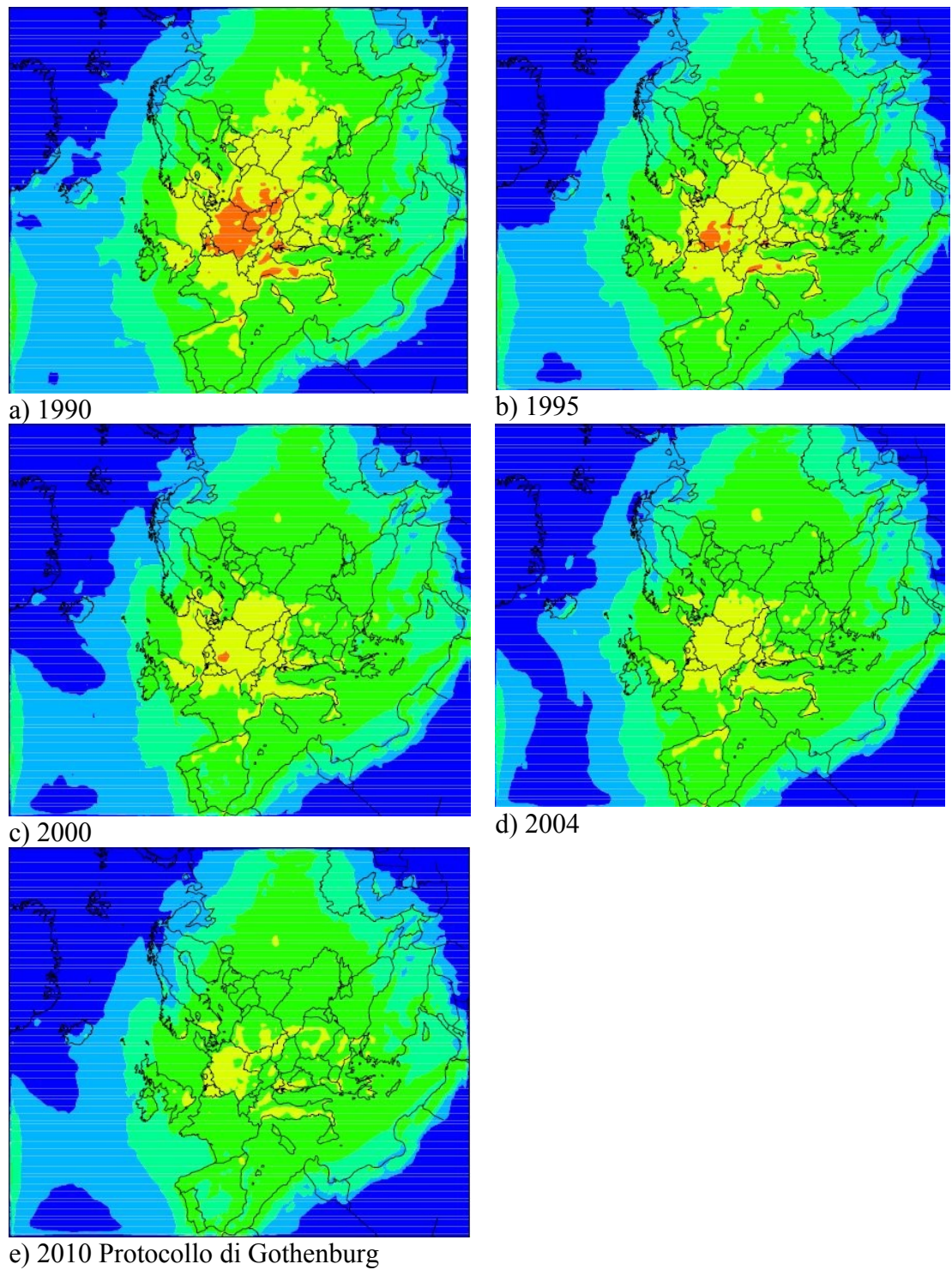


Fig.6 Deposizioni di ossidi di azoto in Europa ( $\text{mg Nm}^{-2}$ ) (EMEP, 2006).



### 3.1.3 Ammoniaca

Le emissioni di ammoniaca hanno origine prevalentemente da attività agricole (Buijsman *et al.*, 1987). I gas si disperdono in atmosfera, con un tempo di residenza di circa sette giorni (Lorenzini & Nali, 2005), durante i quali vengono trasportati a grande distanza dai venti, causando effetti in zone lontane dal punto di emissione.

Le emissioni a livello Europeo, come si può osservare in tabella 6, sono calate di circa il 20% con ampie differenze fra i Paesi; le maggiori riduzioni sono state registrate negli stati dell'Europa centro-orientale, grazie ad un cambiamento delle attività e maggiori misure di controllo nel settore dell'agricoltura (EMEP, 2004), mentre in altre regioni i tassi di diminuzione si attestano intorno al 10% e nel bacino Mediterraneo le emissioni risultano costanti nell'ultimo decennio se non addirittura in aumento.

Tab. 6 Riduzioni delle emissioni di ammonio in Europa (Löfblad *et al.*, 2004).

<b>Repubblica Ceca, Ungheria, Polonia e Repubblica Slovacca</b>	-46%
<b>Austria, Svizzera e Germania</b>	-23%
<b>Estonia, Lituania, Lettonia e Russia</b>	-48%
<b>Danimarca, Finlandia, Islanda, Norvegia e Svezia</b>	-10%
<b>Belgio, Lussemburgo, Olanda, Irlanda e Gran Bretagna</b>	-13%
<b>Francia, Grecia, Italia, Portogallo e Spagna</b>	+1%
<b>Albania, Armenia, Bielorussia, Bosnia-Erzegovina, Bulgaria, Croazia, Cipro, Georgia, Kazakhstan, Repubblica Moldava, Romania, Slovenia, Macedonia, Turchia e Ucraina</b>	-12%
<b>TOTALE EUROPEO</b>	~20%

Mediamente comunque il trend in Europa delle emissioni di ammonio resta costante e ne si ha la conferma confrontando le mappe in figura 7 che mostrano una distribuzione spaziale in atmosfera di ammonio totale del tutto simile, nel 1980 (a) e a distanza di dieci anni (b) (Fagerli e Hjelbrekke, EMEP 2004).

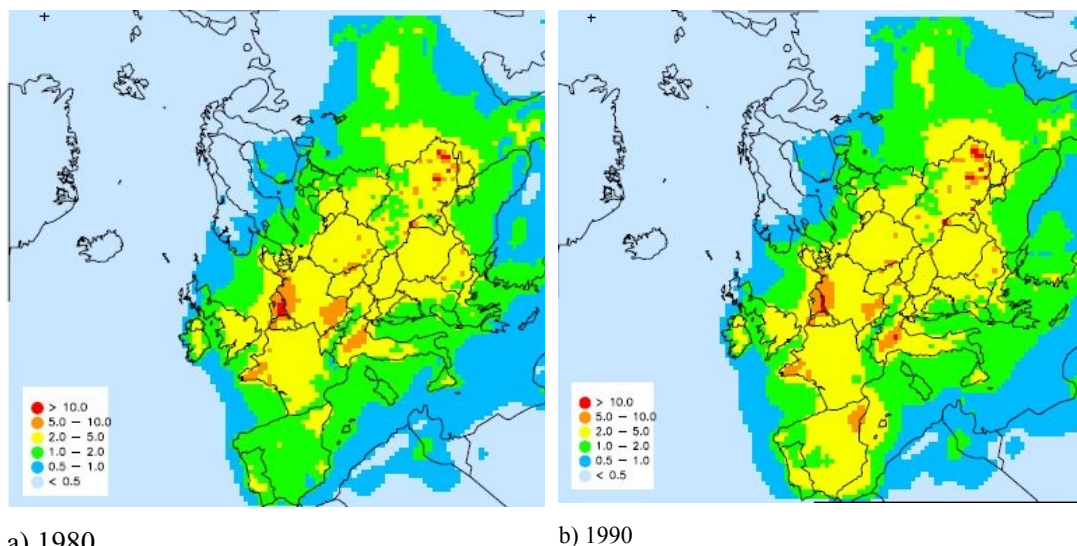


Fig. 7 Distribuzione spaziale in aria di ammonio gassoso e particolato in Europa (mg Nm<sup>-2</sup>) (EMEP, 2004).

### 3.1.4 Metalli pesanti

I metalli pesanti di maggior interesse per il Programma EMEP, per via della loro tossicità, non solo ambientale ma anche per la salute umana, sono piombo, cadmio e mercurio.

Durante gli ultimi quarant'anni vi è stata una continua riduzione nelle emissioni di metalli pesanti in atmosfera, grazie soprattutto ad una migliore conoscenza riguardo alle sorgenti di emissione e ad una più avanzata tecnologia di contenimento applicata direttamente alle fonti antropiche.

I trend relativi alle emissioni antropiche di piombo, cadmio e mercurio nel periodo 1990-2006 sono indicati nella figura 8, dove si nota una riduzione per tutti e tre i metalli, rispettivamente dell'88% per piombo, 50% per cadmio e del 46 % per il mercurio. Si stima una ulteriore potenziale di riduzione relativo alle emissioni fino al 2010 pari circa al 40% per cadmio, cromo e nichel e di circa il 57% per piombo (Pacyna *et al.*, 2007).

Nonostante ciò, il contributo del trasporto transfrontaliero rimane considerevole in molti Stati europei; ad esempio nel 2005 il contributo nelle deposizioni di piombo e cadmio attraverso masse d'aria convettive come fattore di trasporto varia dal 20 a quasi il 50% in diverse parti d'Europa (EMEP, 2007).

La combustione, specialmente del carbone, è ancora fonte principale di emissioni antropogeniche di tutti metalli pesanti studiati (Bowen 1979).

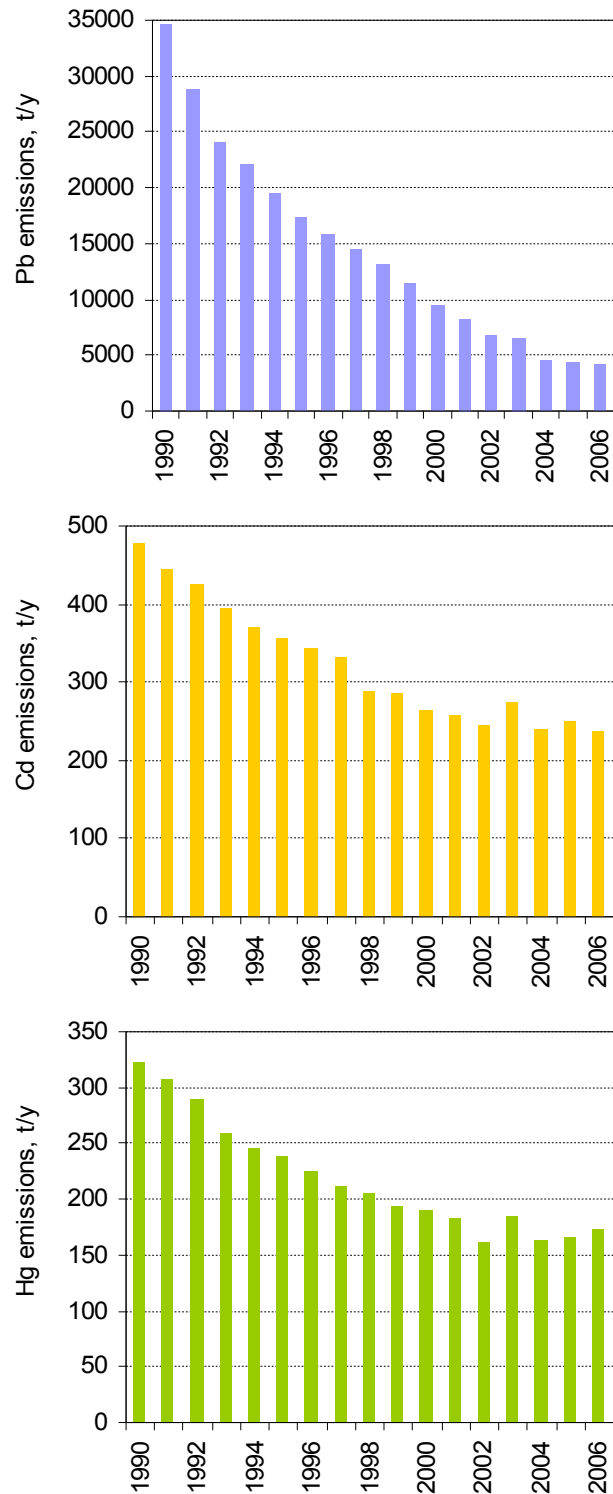


Fig. 8 Emissioni antropiche totali di piombo, cadmio e mercurio nelle regioni del Programma EMEP (escluse le regioni dell'Asia Centrale) nel periodo 1990-2006 (EMEP, 2008).



L'implementazione delle direttive comunitarie recepite dal D.Lgs. 152 in applicazione alla direttiva 2004/107/CE del 15/12/07 e di altri accordi internazionali, quali il protocollo di Aarhus sui metalli pesanti (UN/ECE 1998) ed il protocollo di Kyoto del [1997](#), possono essere intesi come validi strumenti al fine di ottenere forti riduzioni di emissioni antropiche in atmosfera.

Nonostante la riduzione generale, il contributo del trasporto transfrontaliero rimane considerevole per molti Paesi europei. La distribuzione spaziale delle deposizioni di piombo in Europa e nelle aree confinanti corrisponde in misura significativa ai modelli relativi alle emissioni per aree antropizzate e naturali (fig. 9). Le deposizioni per il 2005 in Europa variano da 0,2 a 2,5  $\text{kg km}^{-2}\text{a}^{-1}$ .

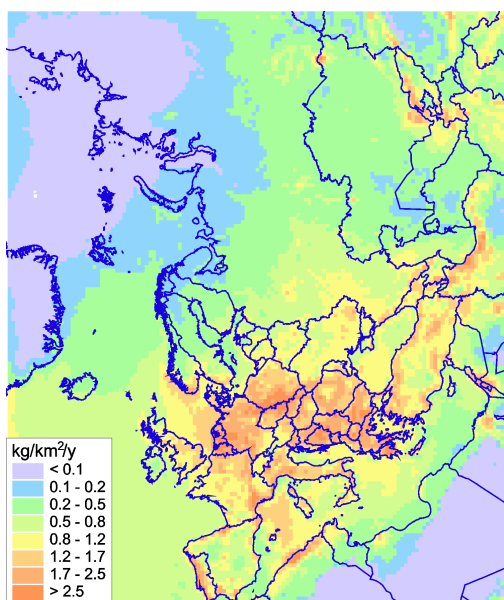


Fig. 9 Distribuzione spaziale delle deposizioni di piombo ( $\text{kg km}^{-2}\text{a}^{-1}$ ) in Europa nel 2005 (EMEP, 2007).

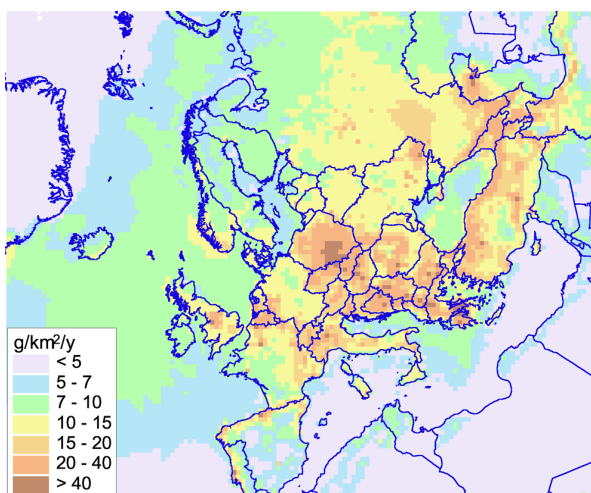


Fig. 10 Distribuzione spaziale delle deposizioni di cadmio ( $\text{g km}^{-2}\text{a}^{-1}$ ) in Europa nel 2005 (EMEP, 2007).

I dati ufficiali relativi al totale delle emissioni antropogeniche nell'anno 2005 registravano circa 245 tonnellate di cadmio, pari al totale registrato nell'anno precedente. Per quanto riguarda le deposizioni, per le stesse Regioni dell'ambito EMEP, il totale è stato valutato circa 180 tonnellate (Ilyin *et al.*, 2006).

La distribuzione spaziale di cadmio sulle regioni del Programma EMEP (EMEP, 2007) è mostrata in figura 10 dove si stima una variazione compresa tra 15 e 200  $\text{g km}^{-2}\text{a}^{-1}$ . I flussi più alti sono stimati per la Macedonia,

seguita dalla Polonia, Bulgaria e Slovacchia, a causa degli alti livelli di emissione a livello nazionale. Il contributo dei Paesi non-EMEP rispetto ai Paesi Europei varia dal 3% per la Polonia a quasi il 70% per l'Islanda. Tuttavia, nella maggior parte dei Paesi questo contributo è di meno del 25% della deposizione totale.

### **3.2 Il quadro italiano e la situazione nell'area di studio**

#### **3.2.1 Ossidi di zolfo, azoto e ammoniaca**

La considerevole diminuzione delle emissioni di ossidi di zolfo in Italia (Fig. 11), così come quasi in tutti gli altri Paesi firmatari del protocollo UNECE, ha portato ad un generale loro decremento sia in atmosfera che nelle deposizioni atmosferiche.

In particolare, i trend nella chimica delle deposizioni atmosferiche nell'area di studio sono in accordo con quelli evidenziati in altre aree europee e sono da mettere in relazione alle variazioni intervenute nelle emissioni in atmosfera dei composti di zolfo e azoto. In figura 12 sono invece rappresentati i flussi di deposizione degli ioni solfato, ammonio e nitrato nella stazione di Verbania Pallanza, per la quale si possiede la serie storica di dati più lunga sulle deposizioni atmosferiche ed è quindi possibile valutare l'evoluzione a lungo termine.

L'avvenuta diminuzione dei solfati, da un picco massimo di 225 meq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> nel 1981 a circa 40 meq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> nel 2007, ha portato come conseguenza all'aumento dei valori medi annui di pH, rilevando una chiara diminuzione del fenomeno di acidità nelle piogge. Per quanto riguarda gli ioni nitrato ed ammonio non si evidenzia lo stesso trend tranne una lieve tendenza alla diminuzione a partire dal 2002.

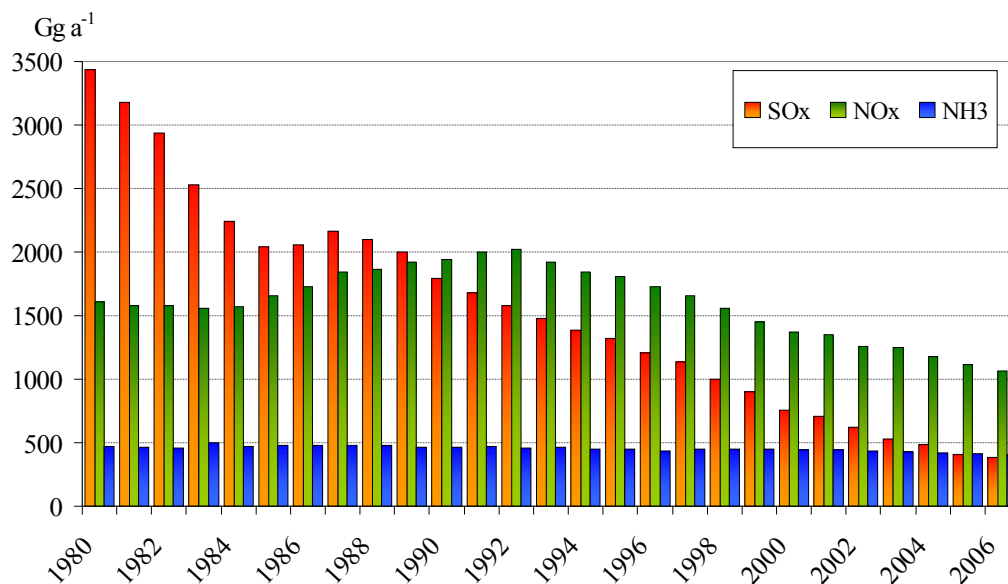


Fig. 11 Emissioni antropogeniche in Italia dal 1980 al 2006 di  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  ed  $\text{NH}_3$ . (ISPRA, 2008).

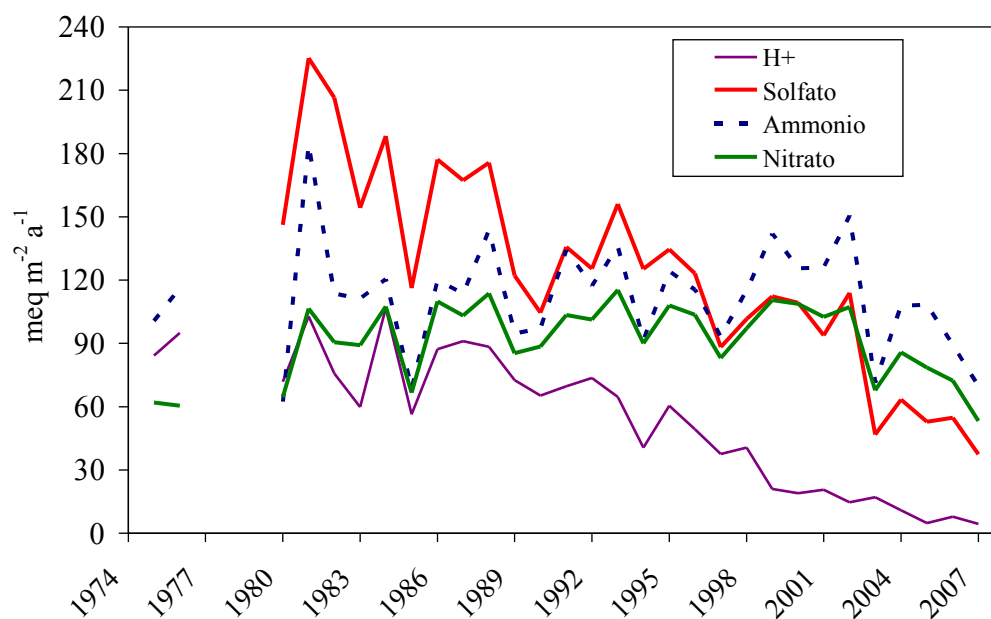


Fig. 12 Flussi di deposizioni atmosferiche annui nella stazione di Verbania Pallanza ( $\text{meq m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) (Tornimbeni, *comunicazione personale*, 2008).

### 3.2.2 Metalli pesanti

A partire dagli anni '90 le emissioni di piombo, ed in parte anche cadmio, hanno subito una considerevole riduzione (Fig. 13). Dalla figura 14 emerge inoltre come le emissioni italiane di questi due metalli contribuiscano al trasporto transfrontaliero, interessando soprattutto il bacino del mar Mediterraneo (Harmens *et al.*, 2007, Migon *et al.*, 2007). All'incirca il 65% del piombo ed il 68% circa del cadmio emessi in Italia viaggiano oltre i

confini, mentre a livello nazionale il contributo è pari a circa il 35% per il piombo ed il 32% per il cadmio.

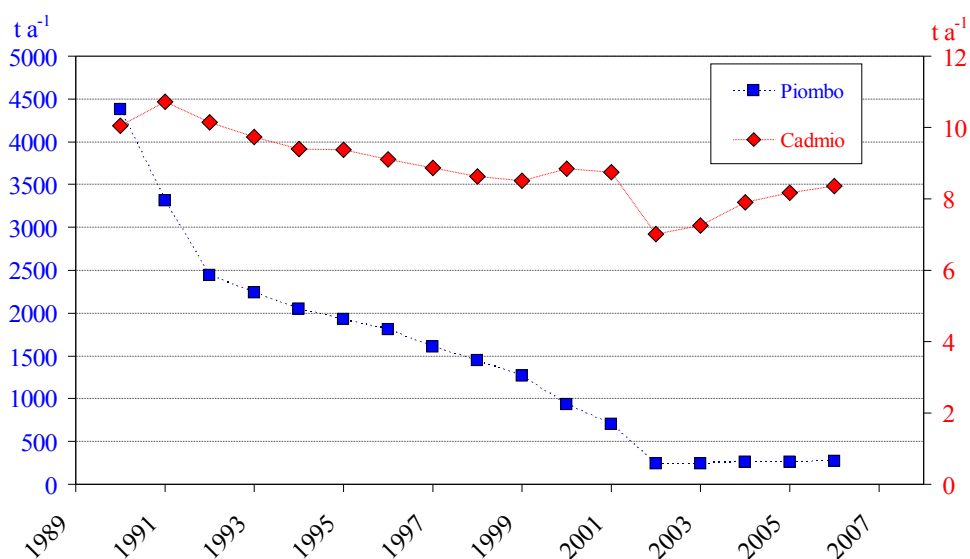


Fig. 13 Trends delle emissioni di Pb e Cd ( $\text{t a}^{-1}$ ) in Italia 1990-2006 (ISPRA, 2009).

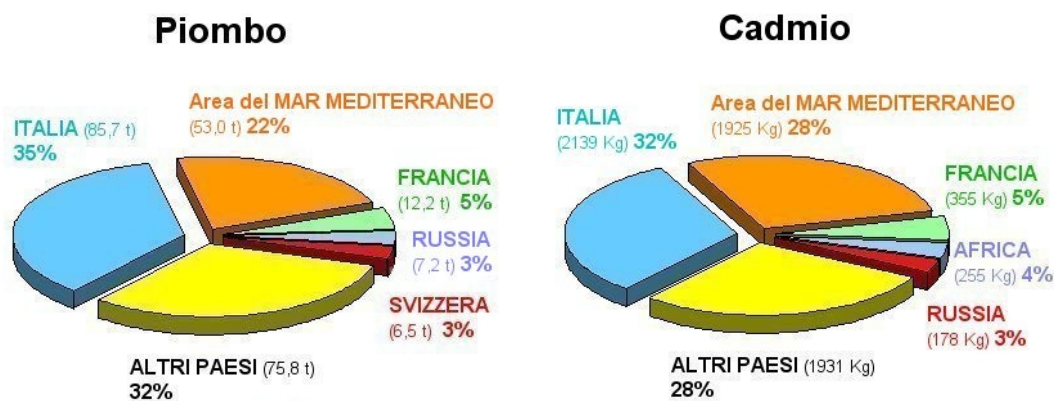


Fig. 14 Distribuzione annuale delle ricadute da deposizioni atmosferiche di Pb e Cd provenienti dall'Italia nel 2006 (EMEP, 2006).

Nell'area di studio le concentrazioni rilevate nelle deposizioni atmosferiche di piombo e soprattutto quelle di cadmio sono quasi sempre sotto il limite di rilevabilità (Tornimbeni, *comunicazione personale*, S.It.E. 2009).



## 4. MATERIALI E METODI

### 4.1 Tipologie di campione e frequenza di campionamento

#### 4.1.1. Deposizioni atmosferiche

Per la caratterizzazione chimica delle deposizioni atmosferiche e per una corretta quantificazione del flusso di inquinanti sono state considerate le seguenti tipologie di campioni:

- **wet only**, raccolti con campionatore “wet and dry”,
- **bulk**, raccolti con campionatori costantemente esposti.

La frequenza dei campionamenti è stata settimanale/per evento per i campioni *wet only*, mentre per i campioni *bulk* mensile.

Le differenze fra campionatori *bulk* e *wet-only* sono legate alla diversa modalità di esposizione. I primi sono costantemente esposti e risentono quindi del contributo delle polveri depositate in assenza di deposizione umida mentre i *wet only* sono costituiti da due recipienti in polietilene, uno per la raccolta della pioggia (diametro 28,7 cm) e l'altro per il campionamento delle polveri (che però viene utilizzato solo per verificare la corretta apertura dello strumento in



Fig. 15 Campionatore *wet* nella stazione urbana di Verbania Pallanza.

posizione *wet-only*) e da un coperchio (Fig.15). Un sensore rileva l'inizio e la fine dell'evento meteorico e fa spostare il coperchio sul recipiente delle polveri *dry* quando vi è precipitazione umida; a cessazione dell'evento il coperchio si riporta sul contenitore della pioggia *wet-only*. Con tale tipo di campionamento si minimizza quindi l'interferenza della deposizione secca. Un campionatore è in grado di contenere fino a 280 mm di precipitazione atmosferica.

Per quanto riguarda i campionatori *bulk* per la raccolta del campione mensile per l'analisi dei metalli pesanti vengono utilizzati contenitori in vetro o in polietilene precedentemente lavati con un'aliquota di acqua ultrapura acidificata al 2% con  $\text{HNO}_3$ . Il raccogliatore resta esposto per la durata dell'intero mese, senza essere lavato in questo periodo, mentre il campione di deposizione viene ritirato, dopo ogni evento, e conservato in frigorifero.

#### 4.1.2 Acque superficiali

I campionamenti sui laghi alpini Paione e Boden sono stati effettuati nel periodo tardo estivo-autunnale, durante la fase di stratificazione termica, per garantire una buona stabilità dal punto di vista della chimica, cosa che non si potrebbe avere in altri periodi dell'anno (ad esempio in tarda primavera dopo il disgelo, in corrispondenza della circolazione delle masse d'acqua).

I campioni per l'analisi dei metalli pesanti sono stati filtrati direttamente sul luogo, con membrana di  $0,45\ \mu\text{m}$ , per ridurre eventuali fenomeni di precipitazione (Fig.16). La fissazione è avvenuta successivamente in laboratorio, entro dodici ore dal prelievo, con acido nitrico suprapur.

Sono stati anche campionati 28 laghi in Val d'Ossola e Valsesia nel 2007 e 2008, e questi dati sono stati analizzati insieme a quelli di precedenti indagini compiute nel 2000 e 2001 (Laboratorio di idrochimica CNR-ISE di Verbania Pallanza). E' da sottolineare infatti l'importanza delle serie storiche di dati, al fine di poter effettuare analisi di trends temporali.



Fig.16 Operazioni di campionamento sui laghi alpini e filtrazione in campo dell'aliquota del campione di acqua superficiale destinata all'analisi dei metalli pesanti.

## 4.2 Variabili chimiche

Le variabili considerate sono quelle legate alle caratteristiche chimiche di base, i principali anioni e cationi ( $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) e azoto totale, pH, conducibilità, alcalinità e metalli. Per quanto riguarda le deposizioni atmosferiche sono stati misurati anche i volumi di precipitazione al fine di quantificare flussi di inquinanti dall'atmosfera. Per le acque superficiali sono stati determinati anche i valori di silice reattiva, di fosforo reattivo e totale.

Il **pH** di una soluzione è definito dalla relazione:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$$

dove  $a_{\text{H}^+}$  è l'attività degli ioni idrogeno.

L'attività (a) dello ione idrogeno viene determinata misurando la differenza di potenziale (d.d.p.) tra l'elettrodo di misura (elettrodo a vetro) e l'elettrodo di riferimento (elettrodo a calomelano saturo) immersi nella cella di misura contenente il campione. La forza elettromotrice che si genera tra gli elettrodi è descritta dall'equazione di Nernst e corrisponde a 58 mV/unità pH a 20°C.

La **conducibilità elettrica** (o conduttanza) è definita come il reciproco della resistenza e rappresenta la capacità di una soluzione acquosa di trasferire la corrente elettrica tra due lamine metalliche tra le quali esiste una d.d.p. Per conducibilità elettrica *specific*a (o conduttività) si intende la corrente misurata, ad una determinata temperatura, tra due elettrodi a facce piane parallele aventi la superficie di 1 cm<sup>2</sup>.

Le soluzioni elettrolitiche conducono la corrente elettrica per effetto del movimento degli ioni sotto l'azione del campo elettrico. La mobilità degli ioni è notevolmente influenzata dalla temperatura (Rodier, 1984).

Il metodo elettrochimico si basa sulla determinazione della resistenza elettrica specifica di un campione acquoso mediante un ponte di Kohlrausch.

Le metodiche analitiche utilizzate sono quelle attualmente in uso nel laboratorio del CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi di Verbania Pallanza (Mosello *et al.*, 1997; Mosello *et al.*, 2001).

La misura del pH è stata effettuata con metodo elettrochimico utilizzando un pHmetro Radiometer ION450-2 (Fig.17) con elettrodo combinato ad alto flusso di KCl e sensore di temperatura T201. Il vantaggio

che si ottiene dall'impiego di questo elettrodo ad alto flusso è una risposta più veloce dovuta al miglior contatto elettrochimico tra soluzione da analizzare e quella di riferimento.

Il pHmetro Radiometer, come analoghi strumenti di ultima generazione, è gestito da un processore che controlla tutti i principali parametri che influenzano la misura (temperatura, stabilità e tempo di risposta, data e giorni trascorsi dall'ultima calibrazione, ecc.)

La determinazione viene effettuata sul campione tal quale (non filtrato) in quiete e alla temperatura di  $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .

Una volta a settimana è stata effettuata la taratura dello strumento utilizzando due soluzioni tampone a pH 4 e 7. Prima di ogni sessione analitica si è provveduto ad effettuare un controllo della taratura mediante soluzioni a titolo noto, quali le carte di controllo (Ripetibilità interna al laboratorio).

Per la misura della conducibilità è stato utilizzato un conduttimetro Radiometer ION450-1 (Fig. 17) con cella conduttimetrica quadropolare ad immersione di platino non platinato con costante di cella  $K=1,0 \text{ cm CDC566T}$ , con sensore di temperatura integrato nel corpo della cella di misura. Lo strumento è impostato sulla temperatura di riferimento di  $20^\circ\text{C}$  ed il fattore di correzione è  $2,3\%$  per  $^\circ\text{C}$ .

Dopo aver misurato pH e conducibilità i campioni sono stati filtrati con membrane in acetato di cellulosa (porosità nominale  $0,45 \mu\text{m}$ ) e sono state quindi preparate le aliquote per le altre determinazioni analitiche.



Fig. 17 Conduttimetro (1) e pHmetro (2) Radiometer ION450 con autocampionatore SAC80.

L'**alcalinità totale** di un'acqua rappresenta la sua capacità di neutralizzare gli acidi ed è la somma di tutte le basi titolabili da un acido.

In un'acqua naturale avente pH inferiore a 8,5 il suo contributo è dato essenzialmente dal contenuto di bicarbonato, mentre a pH superiori è rappresentata anche da carbonati e idrossidi. Borati, fosfati, silicati, ammoniaca e basi deboli organiche possono contribuire all'alcalinità totale, se presenti nel campione.

$$T\ Alk\ [meql^{-1}] = [HCO_3^{-}] + [CO_3^{2-}] + [OH^{-}] - [H^{+}]$$

Per la determinazione è stato utilizzato il metodo di Gran, più preciso e particolarmente indicato per le basse concentrazioni, inferiori a 0,15 meq l<sup>-1</sup> (Gran, 1952; Migdley & Torrance, 1978). Il metodo consiste nell'effettuare una titolazione con acido (HCl 0,05 N), mediante aggiunte costanti oltre il punto di flesso a pH 4,5, al fine di eseguire una regressione lineare tra il volume aggiunto e la funzione  $F_1$  di Gran, direttamente correlata alla concentrazione idrogenionica.

$$F_1\ di\ Gran = (volume\ titolato + volume\ aggiunto) \cdot 10^{-pH}$$

Per la determinazione si è utilizzato un titolatore automatico ABU91 Radiometer con software di gestione WALK che effettua automaticamente la regressione lineare tra le aggiunte di titolante ed i valori di  $F_1$  di Gran. Si ottiene così una retta che interseca l'asse del volume  $V_0$  al punto di equivalenza (Fig. 18).

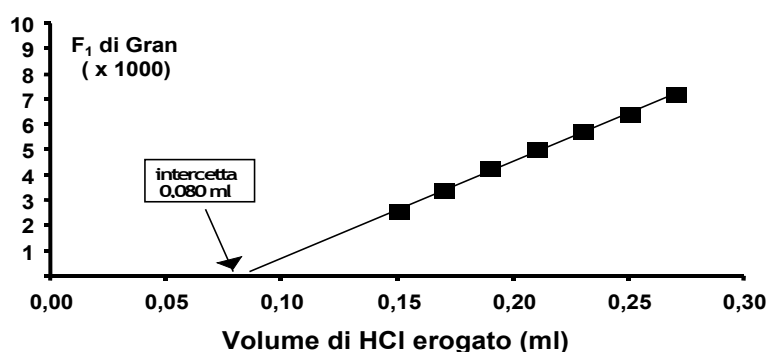


Fig. 18 Grafico titolazione alcalinità totale.

L'alcalinità totale viene quindi calcolata dalla seguente relazione:

$$V_0 * N_{Ac} * 1000$$

$$\text{Alcalinità totale (meq L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{volume di campione titolato (mL)}}{\text{volume di campione titolato (mL)}}$$

dove:

$V_0$  = volume di HCl al punto di equivalenza

$N_{AC}$  = Normalità del titolante

In figura 19 si può vedere il sistema di titolazione composto dall'interfaccia TIM900 connessa al *personal computer*, alle burette ABU901 da 2 mL e ABU91 da 1 mL, l'autocampionatore SAC80 e la bilancia tecnica per la misura gravimetrica del volume di campione titolato attualmente in uso con il programma *wAlk05* nel laboratorio del CNR ISE di Verbania Pallanza.

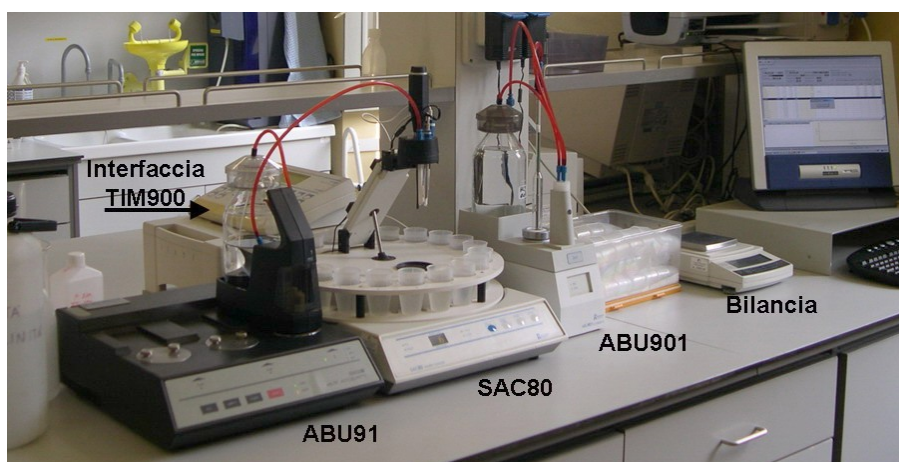


Fig. 19 Sistema di titolazione per l'alcalinità totale.

### 4.3 Variabili determinate in spettrometria di assorbimento molecolare

Le determinazioni spettrometriche in assorbimento molecolare effettuate sono comprese nella zona del visibile (750-900 nm), dell'ultravioletto (200-380) e del vicino infrarosso (750-900). Il principio del metodo si basa sulle reazioni che intervengono fra l'analita ed i reattivi progressivamente aggiunti che portano alla formazione di composti che assorbono energia luminosa in quantità proporzionale alla concentrazione dell'analita.



In particolare, lo ione  $\text{N-NH}_4$  in presenza del catalizzatore sodio nitroprussiato lo ione ammonio reagisce con il gruppo fenolico presente nel sodio salicilato; l'azione ossidante del sodiodicloro isocianurato porta alla formazione del composto blu indofenolo il cui spettro presenta un massimo di assorbanza alla lunghezza d'onda di 695 nm (Fig. 20).

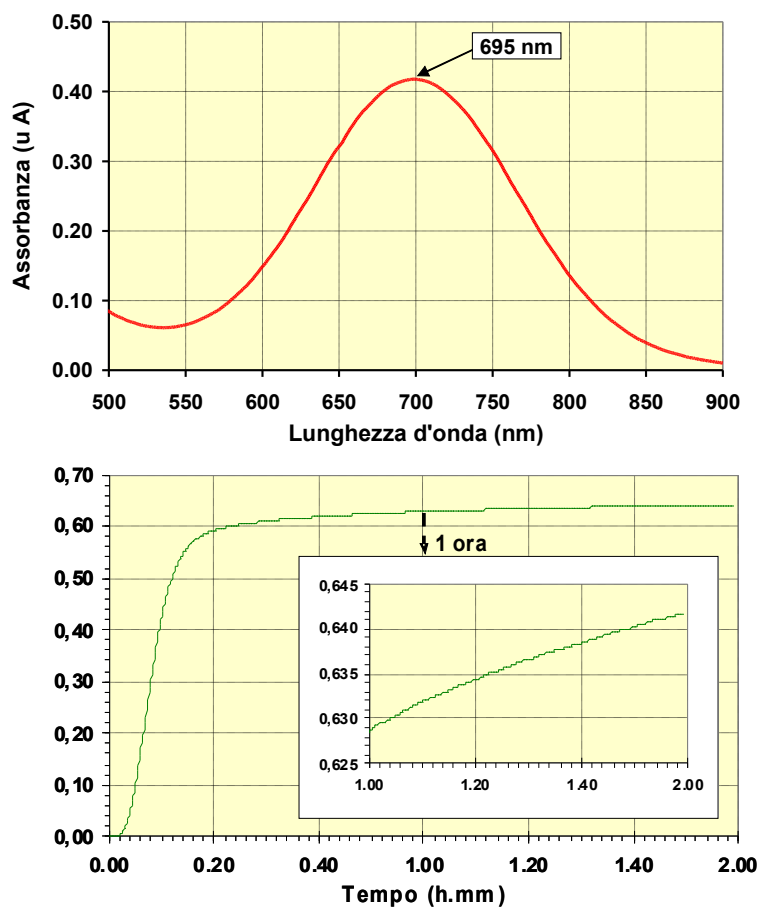


Fig.20 Spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante blu indofenolo (analisi dello ione ammonio).

Per il **fosforo reattivo P-PO<sub>4</sub>** la determinazione si basa sulla reazione dell'ortofosfato con l'ammonio molibdato ed il potassio antimonio tartrato con formazione del complesso antimonio fosfomolibdico, a sua volta ridotto dall'acido L-ascorbico al colorante blu di molibdeno il cui spettro di assorbimento presenta il massimo di assorbanza a 890 nm (Fig. 21).

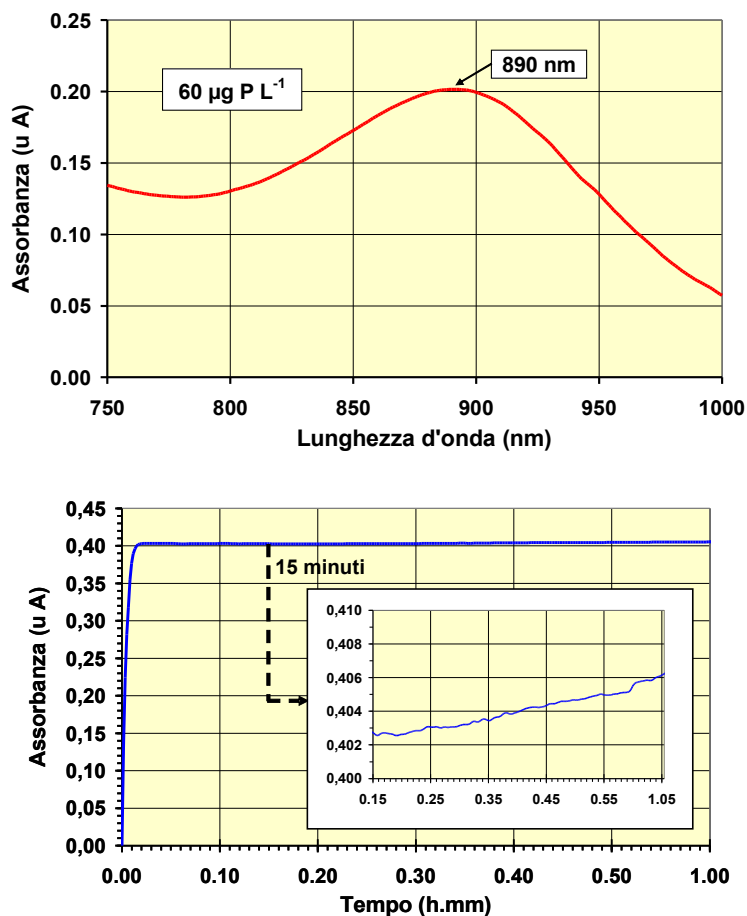


Fig 21 Spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante blu di molibdeno (analisi del fosforo reattivo)



Per la **silice reattiva disciolta** il metodo colorimetrico si basa sulla reazione della silice con il sodio molibdato in ambiente acido, per formare il complesso silicomolibdato, poi ridotto dal cloruro stannoso al colorante blu di molibdeno che viene determinato alla lunghezza d'onda di 802 nm (Fig. 22).

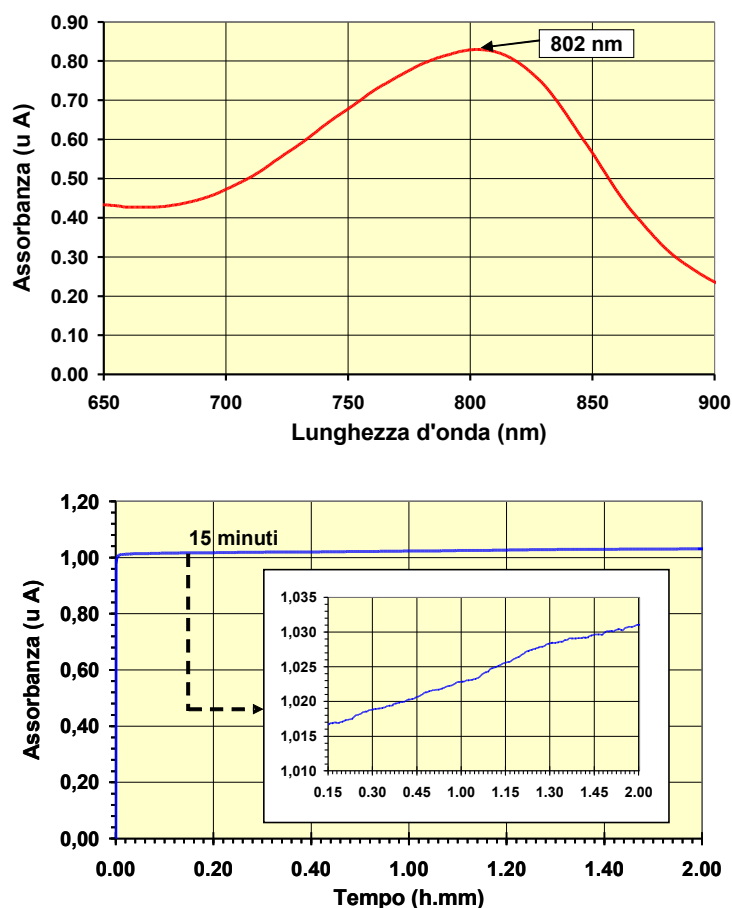


Fig. 22 Spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante blu di molibdeno (analisi della silice reattiva diciolta).

Per i composti organici contenenti **azoto e fosforo** si ha contemporaneamente ossidazione a nitrato ed ortofosfato con la miscela ossidante potassio persolfato, acido borico e sodio idrossido; l'ossidazione è simultanea grazie alla variazione tra pH 9,7 e 5 ottenuta dall'ossidazione del sistema acido borico - sodio idrossido.

Dopo l'ossidazione l'**azoto totale** si può determinare per lettura diretta del nitrato alla lunghezza d'onda di 220 nm. Questa determinazione è possibile solo sul campione ossidato perchè l'ossidazione disgrega i composti organici interferenti sulla lettura a 220 nm.

Il fosforo totale viene determinato per reazione dell'ortofosfato con l'ammonio molibdato ed il potassio antimonio tartrato che porta alla formazione del complesso antimonio fosfomolibdico, a sua volta ridotto dall'acido L-ascorbico al complesso blu di molibdeno che presenta il massimo di assorbanza a 890 nm. (Fig. 23) Queste variabili sono analizzate per i campioni di acqua superficiale.

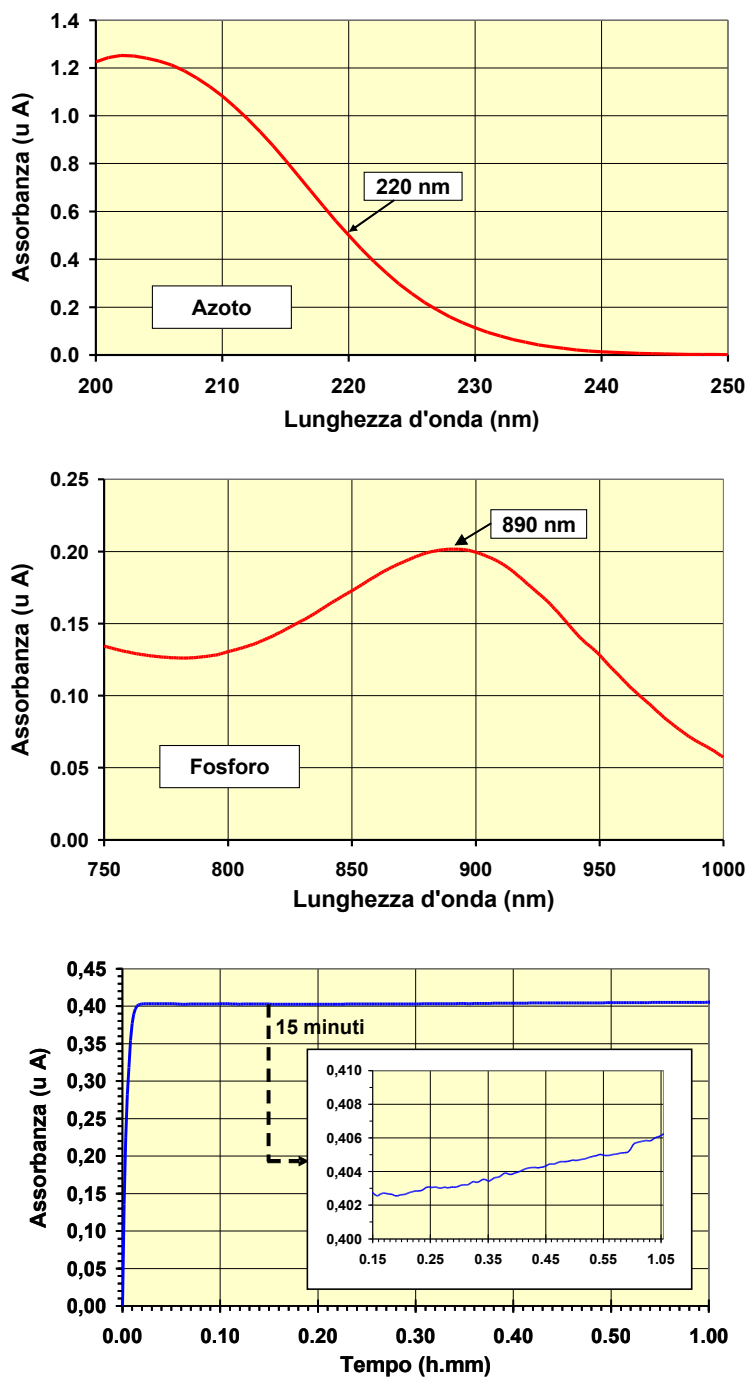


Fig. 23 Spettro di assorbimento di azoto e fosforo totale con cinetica di sviluppo del colorante blu di molibdeno per la determinazione del fosforo totale

Tutte le analisi in assorbimento molecolare di seguito descritte sono effettuate con lo spettrometro SAFAS UVmc2 (range 185-1050 nm) attualmente utilizzato nel laboratorio del CNR-ISE di Verbania Pallanza (Fig. 24). Per ogni sessione analitica sono stati analizzati 3 bianchi ed è stato effettuato un controllo della ripetibilità sottoponendo ad analisi in doppio il campione sintetico stabilizzato.



Fig. 24 Spettrometro SAFAS UVmc<sup>2</sup>.

#### 4.4 Parametri analizzati in cromatografia ionica

Sono stati determinati tramite cromatografia ionica (IC) gli **anioni (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)** ed i **cationi (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>)**.

In particolare l'analisi in cromatografia ionica con soppressione chimica della conducibilità dell'eluente è una determinazione cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) che utilizza una fase mobile (eluente alcalino o acido) in grado di scambiare anioni o cationi con la fase stazionaria (resina a scambio anionico o cationico contenuta nelle colonne di separazione). Prima di giungere al rivelatore la conducibilità dell'eluente viene soppressa chimicamente e gli ioni analizzati trasformati nei corrispondenti acidi o basi rispettivamente nella determinazione di anioni o cationi. Il rivelatore comunemente utilizzato per queste analisi è quello conduttimetrico ed il sistema strumentale può essere così sintetizzato: pompa per l'eluente, autocampionatore per l'iniezione del campione, colonne a scambio ionico per la separazione degli analiti, sistema di soppressione chimica, rivelatore conduttimetrico, software per l'acquisizione, l'elaborazione e l'integrazione del segnale e software per la gestione del sistema strumentale (Sawicki *et al.*, 1978).

Lo strumento impiegato per l'analisi degli anioni è un sistema cromatografico DIONEX DX 320 con autocampionatore DIONEX AS50 (Fig. 25); per i cationi si è utilizzato il DIONEX DX 500, con autocampionatore Thermo Separation Products AS3500.



Fig. 25 Sistema cromatografico Dionex DX320 con autocampionatore AS50.

Per l'analisi dei cationi sono state utilizzate due linee cromatografiche Dionex, la prima della serie DX 500 con 4 colonne da 2 mm ed autocampionatore AS3500, e la seconda della serie ICS3000 con colonna da 2 mm ed autocampionatore AS (Fig. 26). Entrambe le linee utilizzano la generazione automatica dell'eluente con cartuccia AGC-MSA per la produzione dell'eluente acido metansolfonico.

Il tutto è gestito da *software* Dionex *Chromeleon 6.8* in ambiente Microsoft Windows XP.



Fig. 26 Sistema cromatografico Dionex ICS3000 con autocampionatore AS e Sistema cromatografico Dionex DX500 con autocampionatore AS3500.

#### 4.5 Metalli pesanti ed elementi in tracce

I metalli pesanti sono stati analizzati da due laboratori (laboratorio del CNR-ISE di Verbania Pallanza e laboratorio ARPA-Piemonte, Dipartimento di Torino sede di Ivrea) mediante spettrometri di diverso tipo. Nei laboratori

del CNR-ISE è presente uno spettrometro ad emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione **ICP-OES** (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer*) Varian Mod. VISTA-MPX (Fig.27) simultaneo con torcia assiale, dotato di autocampionatore Sample Preparation System SPS5 con possibilità di diluizione in linea. Nella sede ARPA di Ivrea è invece presente uno spettrometro di massa, sempre con sorgente a plasma induttivo (**ICP-MS**) Hewlett Packard Mod. HP 4500, dotato di autocampionatore ASX-500 che risulta lo strumento più indicato per l'analisi multielementare di elementi in tracce ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) ed ultratracce ( $\text{ngL}^{-1}$ ).

Complessivamente sono stati determinati 23 elementi ripartiti sui due laboratori. Nel laboratorio del CNR sono stati determinati 19 elementi: alluminio, arsenico, boro, bario, cadmio, cobalto, cromo, rame, ferro, litio, manganese, nichel, piombo, platino, selenio, stronzio, tallio, vanadio e zinco, mentre nel laboratorio ARPA si sono determinati 16 elementi: antimonio, arsenico, bario, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, manganese, nichel, palladio, piombo, platino, selenio, rodio e vanadio.

Con l'**ICP-OES** il campione acquoso viene introdotto nella sorgente ICP, nella quale avvengono l'eventuale desolvatazione, la vaporizzazione, l'atomizzazione e/o la ionizzazione e quindi l'eccitazione dell'analita. Come gas plasmageno viene utilizzato l'argon; l'energia per mantenere la ionizzazione è trasferita al gas conduttore per induzione e consente di ottenere temperature comprese tra i 6000-8000 °K.

Per campioni caratterizzati da concentrazioni molto basse l'analisi in ICP-OES è stata effettuata con l'utilizzo del nebulizzatore ultrasonico CETAC UC5000AT<sup>+</sup> che permette di migliorare le caratteristiche e la percentuale del nebulizzato inviato alla torcia, con un incremento in sensibilità variabile per elemento da 2 a 10 volte superiore rispetto al nebulizzatore pneumatico concentrico abbassando di conseguenza i valori dei limiti di rilevabilità degli elementi analizzati.

Gli spettri di emissione dell'atomo neutro e/o dello ione vengono risolti nelle loro componenti tramite un opportuno sistema dispersivo (*monocromatore a scansione*); l'intensità di radiazione corrispondente ad una particolare transizione atomica o ionica viene quindi convertita in segnale elettrico da un rivelatore (*fotomoltiplicatore*).



Fig. 27 ICP-OES Varian Vista-MPX con torcia assiale, nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC U5000AT<sup>+</sup> ed autocampionatore SPS5.

La tecnica **ICP-MS** (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) (Fig. 28) è una tipologia di spettrometria di massa altamente sensibile e in grado di determinare diverse sostanze inorganiche metalliche e nonmetalliche presenti in concentrazioni inferiori a una parte per bilione ( $10^{12}$ ). Sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP, costituita da tre tubi concentrici, solitamente in quarzo, per produrre la ionizzazione e di uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti. Attraverso tecnica ICP-MS è anche possibile effettuare l'analisi isotopica.

Lo spettrometro di massa sfrutta solitamente un analizzatore di massa a quadrupolo. Gli ioni vengono separati in base al loro rapporto massa/carica e viene prodotto un segnale proporzionale alla concentrazione. La concentrazione può essere determinata tramite calibrazione con standard o anche tramite diluizione isotopica.



Fig. 28 ICP-MS Hewlett Packard Mod. HP 4500 in dotazione presso il laboratorio dell'ARPA- Piemonte sede di IVREA.

#### 4.6 Protocollo mineralizzazione per la determinazione del particolato nelle deposizioni atmosferiche

Il materiale particellare presente nelle deposizioni atmosferiche rappresenta una matrice, seppur spesso poco approfondita (Krupa, 2002), di notevole importanza, che può avere effetti locali come la temporanea diminuzione della visibilità e globali in quanto responsabile di possibili influenze sul clima. Inoltre la presenza di particolato favorisce la formazione delle nebbie, perché le particelle forniscono alle microscopiche goccioline che formano la nebbia nuclei intorno cui condensarsi. Il particolato provoca danni ai materiali, come la corrosione dei metalli, danneggiamento ai circuiti elettrici ed elettronici, sia per azione chimica che meccanica. Può provocare inoltre aggravamenti di malattie asmatiche, aumento di tosse e persino convulsioni, oltre agli effetti tossici diretti sui bronchi e sugli alveoli polmonari (Baffioni *et al.*, 2001).

Per la parte relativa alle deposizioni atmosferiche, è stato messo a punto un protocollo di analisi per i metalli pesanti in modo da poter confrontare il contributo derivante dalle frazioni solubile ed insolubile nel campione *bulk open field* delle aree di campionamento di Alpe Devero e Pallanza. Il contributo del materiale particellare al flusso di metalli pesanti è meglio riconoscibile nella frazione insolubile, anche se una percentuale variabile dei diversi metalli sottostanno a processi di solubilizzazione quando vengono a contatto con le acque meteoriche (Guieu *et al.*, 1997).

##### Principio del metodo

Il metodo consiste in una digestione con acido nitrico concentrato 70%, circa 1 Molare, a caldo, in recipienti chiusi (bombe a bassa pressione in teflon) tramite un forno a microonde diffuse. Il ciclo di mineralizzazione consta di due step (rispettivamente da 15 e 10 minuti) a 180 °C a 1000 Watt di potenza, al termine dei quali è consigliabile lasciare le bombe chiuse per tutta una notte a raffreddarsi, in quanto tendono a rimanere in pressione.

Al momento del prelievo del campione di deposizione atmosferica si procede con la fissazione di un'aliquota tal quale tramite acidificazione con 1 mL di HNO<sub>3</sub>. L'aliquota così trattata può essere conservata in frigorifero alla

temperatura di +4°C fino al ciclo di mineralizzazione (APAT-IRSA/CNR, 2003)

Tutte le operazioni descritte sono state effettuate con con ETHOS Advanced Microwave Labstation, Milestone S.r.l. (Fig. 29).

I metalli totali così ottenuti sono stati analizzati con spettrometria di emissione al plasma (ICP-OES) dopo la preparazione di standard multi elemento *ad hoc* per la calibrazione dello strumento. Inoltre, durante ogni ciclo di analisi in ICP sono state lette carte di controllo specifiche per verificare la ripetibilità del metodo (Tartari e Mosello, 1997).

### Vantaggi e criticità della metodica

L'utilizzo del forno a microonde al fine di determinare il particolato totale presente in campioni di deposizione atmosferica permette di minimizzare i tempi di analisi e le quantità di acido da utilizzare (IRSA/CNR, 2003). Inoltre con questa metodica si ottengono alte rese in termini quantitativi e una minimizzazione della perdita di elementi durante il processo. In tal senso è da sottolineare che nel caso di campioni con alte concentrazioni di materiale organico si corre il rischio di avere perdita di materiale durante la mineralizzazione; in tali casi converrà ridurre la quantità di campione sottoposto al processo e sarà comunque preferibile l'utilizzo di strumentazioni che prevedano il controllo della pressione e/o della temperatura (Morselli *et al.*, 2003).



Fig.29 ETHOS Advanced Microwave Labstation, Milestone S.r.l.



## 4.7 Controllo della qualità analitica

### 4.7.1 Calcolo del bilancio ionico

Tra le procedure applicate per il controllo della qualità analitica c'è il calcolo del bilancio ionico (Tartari e Mosello 1997). Il confronto fra le concentrazioni di anioni e cationi costituisce il metodo di controllo delle analisi più comunemente accettato ed utilizzato. Si veda per esempio A.P.H.A. (1981) e Rodier (1984) per quanto riguarda le acque dolci superficiali in generale; Miles e Yost (1982), Bilonick e Nichols (1983) per le acque di pioggia. Unitamente al controllo basato sulla conducibilità (par. 4.3.2), il bilancio ionico viene anche utilizzato per la validazione dei dati in rete per lo studio delle deposizioni EMEP (*Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe*) (EMEP 2001).

Il controllo si basa sul principio di elettroneutralità delle soluzioni e può essere applicato qualora siano state analizzate tutte le principali componenti ioniche. La differenza tra la somma delle concentrazioni degli ioni positivi ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) e quella degli ioni negativi ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ), espresse in microequivalenti per litro, deve risultare prossima allo zero. La differenza percentuale ( $\Delta\%$ ) è stata calcolata nel seguente modo:

$$\Delta\% = \frac{\sum cat - \sum an}{0.5 \times (\sum cat + \sum an)} \times 100$$

$$\sum \text{cationi} = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + [H^+] + [NH_4^+]$$

$$\sum \text{anioni} = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-]$$

L'effetto dei componenti, solitamente presenti in concentrazioni minori, quali fluoruri, alluminio o altri metalli in forma ionica, in questo tipo di acque si può considerare trascurabile. Tuttavia durante il periodo di conservazione dei campioni possono aver luogo processi biologici o possono entrare in soluzione polveri e/o materiale organico che tendono a modificare le concentrazioni originarie; una differenza non nulla tra la somma delle concentrazioni anioniche e cationiche può essere indicatrice di tali eventi. Il

bilancio ionico è stato calcolato al termine di ogni ciclo di determinazioni, in modo da poter ripetere immediatamente le analisi in presenza di differenze superiori ad una soglia prestabilita, variabile in funzione del contenuto ionico totale e comunque all'interno degli intervalli indicati in tabella 7.

Tab. 7 Criterio di qualità per controllo bilancio ionico.

Valori di conducibilità ( $\mu\text{S/cm}$ )	Intervallo accettabilità
$\leq 20$	$\pm 20 \%$
$> 20$	$\pm 10 \%$

#### 4.7.2 Confronto conducibilità misurata e calcolata

Per quanto riguarda il confronto tra conducibilità elettrica misurata e calcolata, la conducibilità elettrica misurata sui campioni è stata confrontata con il valore calcolato dalla somma dei prodotti delle concentrazioni dei singoli ioni ( $C_i$ ,  $\mu\text{eq l}^{-1}$ ) per le rispettive conducibilità ioniche equivalenti a diluizione infinita ( $\lambda_i$ ,  $\text{S cm}^{-2} \text{eq}^{-1}$ ) e per i rispettivi coefficienti di attività degli ioni ( $f_i$ ):

$$CE = \sum_i \lambda_i \cdot f_i \cdot c_i$$

I coefficienti di attività sono stati calcolati come una funzione della forza ionica, usando l'equazione di Davies (Stumm & Morgan, 1981), mentre gli ioni considerati e le rispettive conducibilità equivalenti a diluizione infinita a 20 °C sono elencate nella tabella 8.

Il contributo di conducibilità e di ioni dei fosfati reattivi sono sempre risultati trascurabili per le basse concentrazioni presentate. I valori misurati per ogni singolo campione sono stati considerati accettabili solo nel caso in cui non mostravano una sensibile differenza rispetto a quelli calcolati. La differenza percentuale ( $\Delta\%S$ ) tra conducibilità calcolata e misurata è stata ricavata da:

$$\Delta\%S = \frac{(C_m - C_c)}{C_c} \cdot 100$$

Tab. 8 Conducibilitàeivalentia diluizioneinfinita a 20 °C

COEFFICIENTE		COEFFICIENTE	
H <sup>+</sup>	315,1	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	39,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	67,0	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	71,2
Ca <sup>2+</sup>	54,3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	63,6
Mg <sup>2+</sup>	48,6	Cl <sup>-</sup>	68,0
Na <sup>+</sup>	45,9	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	31,0
K <sup>+</sup>	67,0		

#### 4.7.3 Confronto risultati metalli ottenuti con ICP-OES e ICP-MS

Le deposizioni atmosferiche e le acque dei laghi alpini studiati presentano normalmente concentrazioni molto basse di metalli pesanti, spesso molto vicine o sotto il limite di rilevabilità del metodo analitico (vedi tab. 11 Cap. 5 Risultati), e proprio in ragione di ciò risulta fondamentale ottenere informazioni analitiche accurate.

Dal 2004 è stata avviata una collaborazione tra ARPA Piemonte (con la sede di Ivrea per le analisi in ICP-MS, con quella del Verbano Cusio Ossola per l'elaborazione dati) e il laboratorio di idrochimica del CNR-ISE per quanto riguarda l'analisi e il controllo di qualità effettuato sui dati di metalli pesanti. Al fine di garantire la miglior qualità possibile dei risultati relativi alle stazioni oggetto della ricerca, prive di un archivio storico sull'argomento, la programmazione analitica prevede la determinazione dei metalli pesanti con due diversi strumenti (ICP-OES presso CNR-ISE e ARPA-VCO, ICP-MS presso ARPA IVREA).

L'ICP-MS risulta la tecnica di elezione per la ricerca di elementi in tracce ed ultratracce grazie alla sua maggiore sensibilità. Il criterio di validazione dei dati analizzati con le due metodiche si basa sul confronto dei limiti di rivelabilità (LOD), come mostrato in tabella 9:

***LOD è calcolato secondo Analytical Methods Committee (1989):***

$$\text{LOD} = \text{Segnale}_{\text{camp}} - \text{Segnale}_{\text{bianco}} \geq 3 \times \text{SD}_{\text{bianco}} \quad \text{probabilità} > 99,7\%$$

Nel caso di concentrazioni inferiori al LOD della Massa (tecnica più sensibile) si adotta un valore numerico corrispondente a  $\frac{1}{2}$  LOD rispettivo. Questo metodo di sostituzione è applicabile se le osservazioni inferiori al limite di rilevabilità sono in percentuale limitata,  $< 15\%$ . Successivamente si può procedere con analisi statistica di tipo tradizionale (US- EPA, 2000).

Qualora il risultato sia compreso tra i due LOD si assume la concentrazione determinata con ICP-MS. Solo nel caso in cui con entrambe le metodiche il risultato sia superiore ad entrambi i limiti di rilevabilità si adotta il criterio di calcolo del valore medio.

Tab. 9 Criterio di validazione dei dati analizzati con due metodiche (ICP-OES e ICP-MS)..

$X < \text{LOD ICP-MS}$	$\frac{1}{2} \text{ LOD ICP-MS}$
$\text{LOD ICP-MS} < X < \text{LOD ICP-OES}$	$X$ determinato in ICP-MS
$X > \text{LOD ICP-OES}$	$\frac{1}{2} (X \text{ ICP-MS} + X \text{ ICP-OES})$

$X$  = variabile determinate in ICP-MS o in ICP-OES

In figura 30, è riportato graficamente, a titolo di esempio, il confronto tra ICP-OES e ICP-MS nel caso della variabile piombo. Come si osserva vi è una generale discreta correlazione tra le due metodiche ( $R^2 = 0,5877$ ).

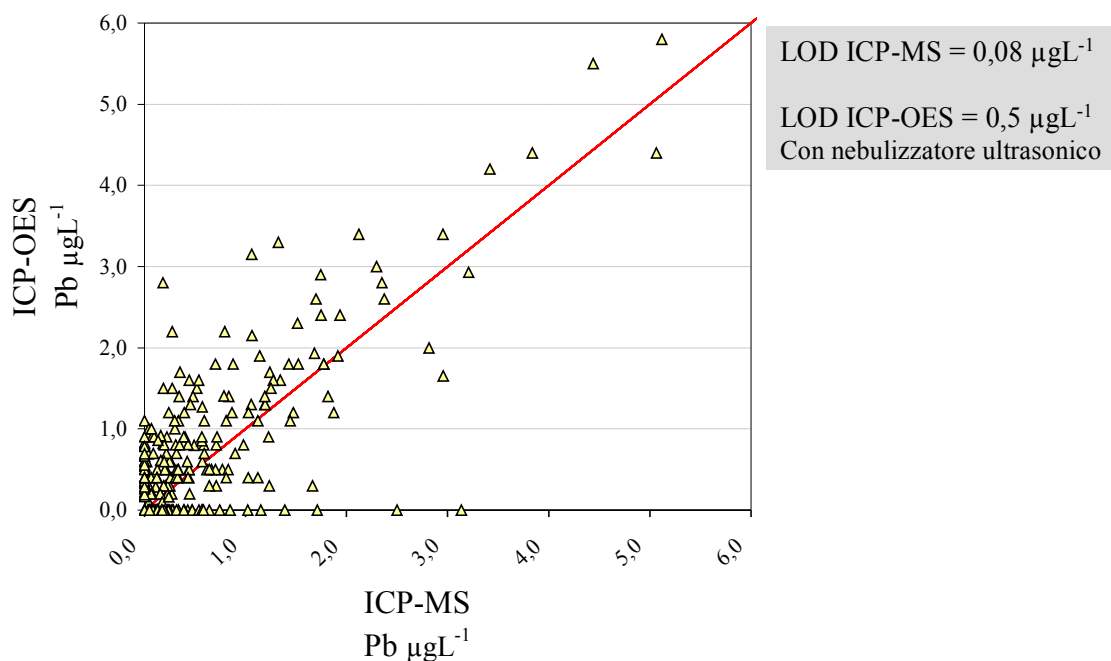


Fig. 30 Correlazione tra le due metodiche di analisi ICP-OES e ICP-MS per la variabile analitica piombo.



#### 4.7.4 Trattamento dati

Nel testo sono presentati valori di concentrazioni e flussi espressi come **medie ponderate** sui volumi di deposizione e **fattori di arricchimento**. Le *medie ponderate* sono state calcolate applicando la formula seguente:

$$\sum_i \frac{C_i V_i}{V_{\text{tot}}}$$

dove:

$C_i$  =  $i$ -esimo valore di concentrazione o flusso

$V_i$  =  $i$ -esimo valore di volume di precipitazione

$V_{\text{tot}}$  = valore di precipitazione totale

Per quanto riguarda i *fattori di arricchimento* (Camarero *et al.*, 2009) crostale relativi ai metalli pesanti, si utilizzano dati di paleolimnologia (Guilizzoni *et al.*, 1996) CNR-ISE e il suo calcolo si esprime come di seguito:

$$\frac{(\text{Met (ppm)} / \text{Ti (ppm)}) \text{ Top}}{(\text{Met (ppm)} / \text{Ti (ppm)}) \text{ Bottom}}$$

dove:

Ti = elemento di origine crostale utilizzato come riferimento (titanio)

#### 4.7.5 Analisi statistiche

##### Cluster analysis

E' stato utilizzato il metodo della *cluster analysis*, tramite il programma Statistica della Stasoft, per determinare come i vari ioni presenti nelle deposizioni atmosferiche siano legati tra loro e dunque per stabilire la loro provenienza. In questo tipo di rappresentazione grafica minore è la distanza di legame e più forte è la relazione esistente tra le variabili interessate.

La *cluster analysis*, o ricerca di gruppi, è un metodo statistico che costituisce raggruppamenti (*cluster*) utilizzando il concetto di similarità. In questo caso si sono ottenute le matrici di distanza utilizzando il coefficiente di

correlazione di Pearson e la distanza Euclidea, rispettivamente per la relazione tra gli ioni in una stazione e per le relazioni tra le differenti stazioni, mentre i diagrammi ad albero sono stati costruiti con il metodo di Ward (metodo agglomerativo) per formare dei *cluster* (gruppi).

$$D_{st} = \sqrt{\sum_j \frac{(x_{sj} - x_{tj})^2}{s^2_{j}}} \quad \text{Distanza di Pearson}$$

$$D_{st} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (x_{sj} - x_{tj})^2} \quad \text{Distanza Euclidea}$$

$$S_{kf} = \frac{(n_s + n_k)S_{ks}}{n_f + n_k} + \frac{(n_t + n_k)S_{kt}}{n_f + n_k} - \frac{n_k S_{st}}{n_f + n_k} \quad \text{Metodo di Ward}$$

dove:

$s^2_j$  = varianza della j-esima variabile

$s, t = \text{cluster}$

$f = \text{cluster}$  ottenuto dalla fusione del *cluster*  $s$  con il *cluster*  $t$

$n_s, n_t, n_f$  = dimensioni rispettivamente del *cluster*  $s, t, f$

### **Analisi delle componenti principali**

I dati relativi ai metalli pesanti e agli elementi in tracce determinati nelle acque superficiali sono stati sottoposti ad analisi statistica multivariata, in particolare al calcolo delle componenti principali (PCA).

L'applicazione di metodi chemiometrici su variabili numerose ed eventualmente correlate fra loro risulta un utile strumento al fine di fornire un quadro completo della situazione, mettendo in evidenza le relazioni tra le variabili e la loro importanza relativa. La PCA è anche un ottimo strumento per sottolineare le relazioni tra i campioni in base alla loro distribuzione nello spazio multidimensionale descritto dall'insieme delle variabili.

Per la maggior parte dei metodi chemiometrici è necessario un pretrattamento dei dati (scalatura) in grado di eliminare l'effetto delle diverse unità di misura e dare a ciascuna variabile lo stesso peso.

L'analisi delle componenti principali di  $n$  variabili consente di individuare altrettante  $n$  variabili (diverse dalle prime), ognuna combinazione lineare delle  $n$  variabili di partenza.

L'obiettivo della PCA consiste nell'individuare opportune trasformazioni lineari delle variabili osservate, facilmente interpretabili e capaci di evidenziare e sintetizzare l'informazione insita nella matrice iniziale  $|X|$ .

Dal punto di vista geometrico, la matrice dei dati  $|X|$  è rappresentabile come  $p$  punti nello spazio dimensionale.

Si è ampiamente detto che la PCA mira a ridurre il numero di variabili da analizzare, ciò si traduce, da un punto di vista geometrico, nel proiettare i  $p$  punti in un sottospazio, individuato in modo tale che la nuvola dei punti  $p$  sia deformata il meno possibile.

L'analisi statistica completa è stata eseguita attraverso l'utilizzo del modulo NIPALS - Software PARVUS 2009 sviluppato dal gruppo di ricerca del DiCTFA dell'Università di Genova.

#### 4.7.6 Modello Visual MINTEQ

Visual MINTEQ ver 2.60 è la versione per Windows più recente del programma MINTEQA2 ver 4.0, sviluppato dall'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) nel 1999. Visual MINTEQ è un Software di modellistica chimica per il calcolo degli equilibri chimici in soluzione acquosa in grado determinare la speciazione dei metalli, equilibri di solubilità nelle acque dolci superficiali.

Il MINTEQ si basa sull'indice di saturazione (SI), utilizzato per identificare il possibile stato del minerale e la possibilità a passare da fase disciolta a precipitato:

$$\text{Saturation index} = (\text{Log IAP} - \text{Log } K_s)$$

dove IAP (ion activity products), è prodotto di attività ionico e  $K_s$  (constant for solubility) costante di solubilità. Quando il valore di SI è circa 0 (in un range compreso tra +/- 0,5) ci troviamo in una soluzione di potenziale equilibrio. Valori positivi del SI indicano una sovrassaturazione e la conseguente tendenza dell'elemento a precipitare sottoforma di minerale. Al contrario, valori negativi indicano la presenza di un disciolto in soluzione.



## 5. RISULTATI

### 5.1 Flussi di deposizione e trend

Durante il triennio 2006-2008 sono stati raccolti un totale di 329 campioni di deposizione atmosferica sui quali sono stati determinati sia i macrocostituenti (pH, conducibilità, alcalinità,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4$ , NT, DOC) che i microcostituenti (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Se, Sb, Sr, Tl, V e Zn).

I dati analitici per i macrocostituenti sono stati validati mediante la verifica del bilancio ionico e del confronto fra conducibilità misurata e calcolata.

Un'indicazione immediata dalla bontà del monitoraggio si ottiene mettendo in grafico la somma delle cariche anioniche rispetto alle cationiche e la conducibilità calcolata rispetto alla misurata. Più specificatamente il primo tipo di confronto risulta essere un buon indicatore della completezza dei parametri misurati. Per i dati relativi al triennio considerato si è ottenuto un  $R^2$  medio per le tre stazioni sul confronto delle conducibilità di 0,9864, mentre per quanto riguarda il confronto anioni/cationi il valore dell' $R^2$  medio è pari a 0,9856, confermando la validità delle analisi effettuate; a titolo di esempio si riportano i casi relativi all'anno 2007 (Fig. 31 A-B, 32 A-B e 33 A-B).

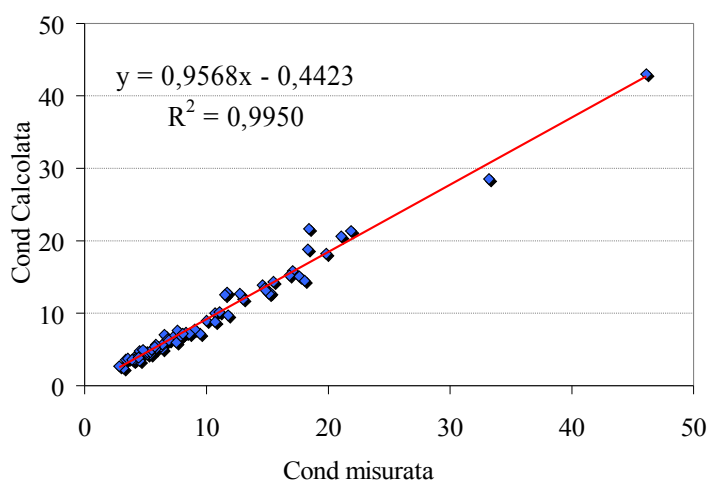


Fig 31 A. Correlazione tra conducibilità misurata/calcolata ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) per i campioni *wet only* 2007 nella stazione di Alpe Devero.

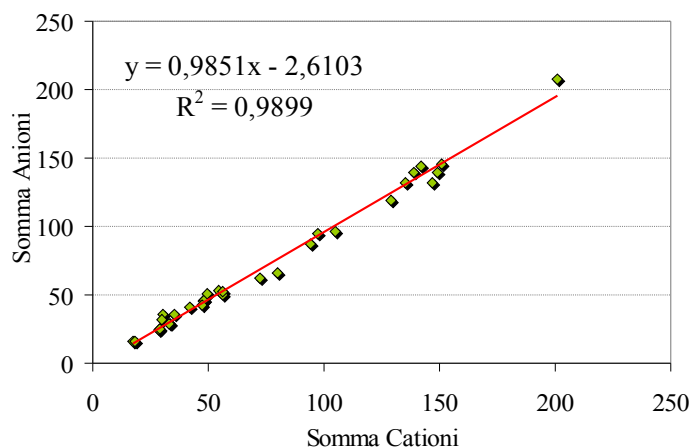


Fig 31 B. Correlazione tra somma cationi/anioni ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ ) per i campioni *wet only* 2007 nella stazione di Alpe Devero.

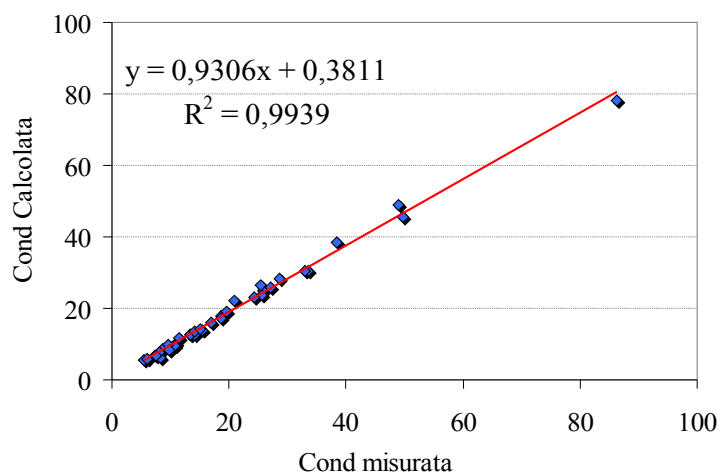


Fig 32 A. Correlazione tra conducibilità misurata/calcolata ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) per i campioni *wet only* 2007 nella stazione di Verbania Pallanza.

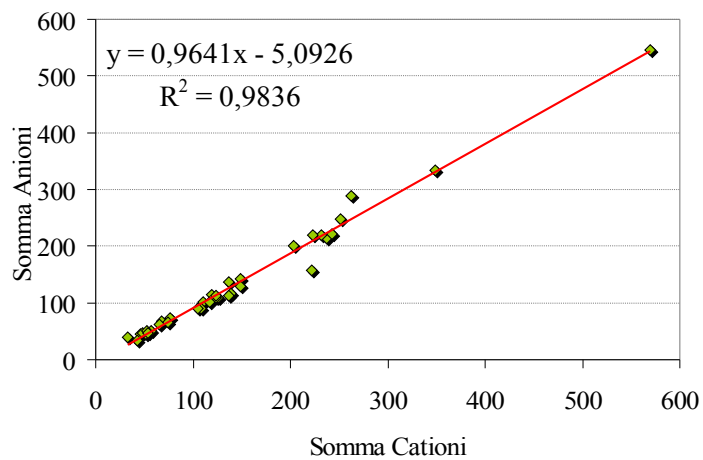


Fig 32 B. Correlazione tra somma cationi/anioni ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ ) per i campioni *wet only* 2007 nella stazione di Verbania Pallanza.

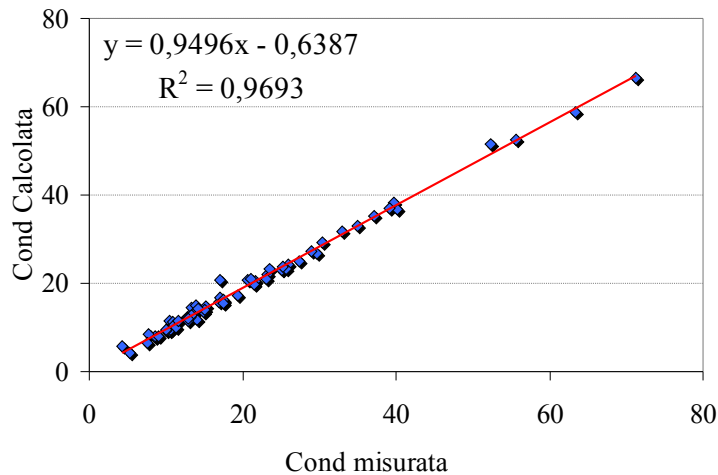


Fig 33 A. Correlazione tra conducibilità misurata/calcolata ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) per i campioni *wet only* 2007 nella stazione di Bellinzago.

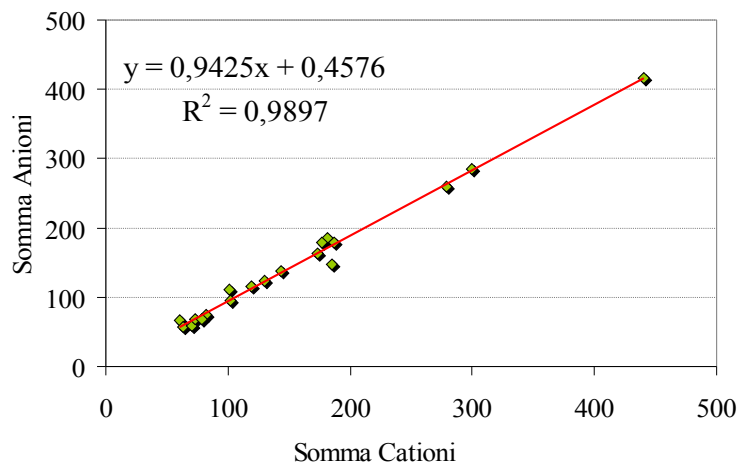


Fig 33 B. Correlazione tra somma cationi/anioni ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ ) per i campioni *wet only* 2007 nella stazione di Bellinzago.

In seguito alle analisi effettuate sui campioni *wet* per evento/settimanali e *bulk* mensili, sono stati calcolati i flussi di deposizione. In figura 34 è riportato il grafico di piovosità annuale, periodo 2002-2008, per le tre stazioni di deposizione atmosferica considerate in questa ricerca.

Per il periodo considerato si può affermare che la stazione urbana di Verbania Pallanza e quella alpina di Alpe Devero registrano tassi di precipitazione sempre più elevati rispetto all'area di Bellinzago confermando così l'influenza dell'orografia nel determinare i fenomeni di precipitazione. A questo si aggiunga che, con l'anticiclone delle Azzorre proteso negli ultimi anni fino all'Inghilterra, le perturbazioni Atlantiche che raggiungono l'Italia scorrendo lungo il suo bordo orientale, vengono sospinte da intense correnti settentrionali verso le Alpi, dove in genere lasciano gran parte del loro carico, prolungando le code dei fenomeni anche sui versanti sud delle catene

montuose, e arrivando infine sulle zone di pianura sotto forma di aria secca. E questo spiegherebbe perché i cali più evidenti riguardino la Pianura Padana che per il meccanismo delineato verrebbe sistematicamente saltata a causa della protezione offerta dai rilievi alpini, per quanto riguarda fenomeni di deposizione atmosferica provenienti da nord, andando a influenzare le medie annue relative ai millimetri di deposizione (Bates *et al.*, 2008).

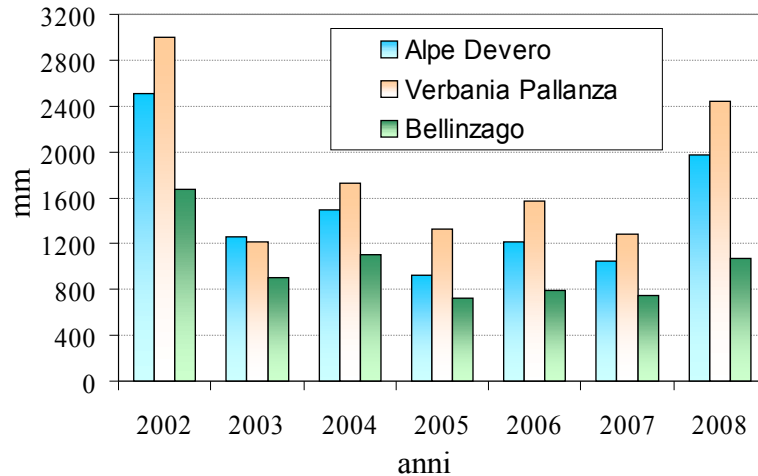


Fig. 34 Piovosità annuale (periodo 2002-2008) nelle stazioni di monitoraggio di Alpe Devero (alpina), Verbania Pallanza(urbana) e Bellinzago (pianura).

Per una visualizzazione più immediata ed un confronto più dettagliato, vengono riportati nelle figure 35, 36 e 37 i trend delle precipitazioni mensili, nello stesso periodo considerato precedentemente, con le relative linee di tendenza.

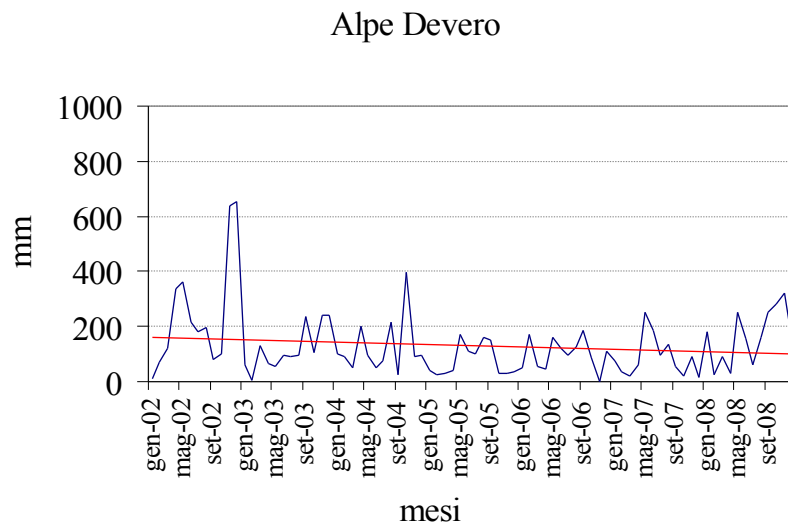


Fig. 35 Piovosità mensile (periodo 2002-2008) nella stazioni di monitoraggio Alpe Devero.

### Verbania Pallanza

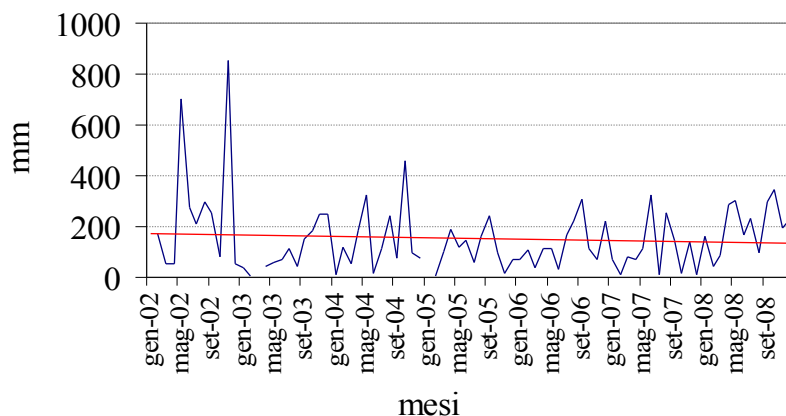


Fig. 36 Piovosità mensile (periodo 2002-2008) nella stazione di monitoraggio Verbania Pallanza.

### Bellinzago

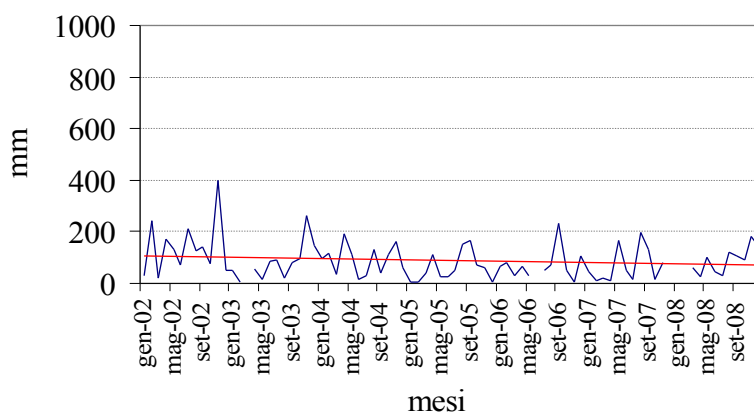


Fig. 37 Piovosità mensile (periodo 2002-2008) nella stazione di monitoraggio Bellinzago.

Nella tabella seguente (10) sono riportati i flussi mensili delle deposizioni *wet* per il triennio 2006-2008 e per una più immediata visualizzazione questi dati sono rappresentati in grafico (Fig. 38).

Tab. 10 Flussi annuali di macrocomponenti presenti nella deposizione umida ( $\text{meq m}^{-2}\text{a}^{-1}$ ). In grigio sono indicati i macrocostituenti depurati dal contributo marino.

Area	Anno	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Alk	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Alpe Devero	2006	6,8	38,2	11,0	1,9	0,7	2,9	9,2	23,3	28,6	5,3
	2007	6,0	37,2	15,9	1,8	1,8	0,9	7,5	25,1	27,0	4,1
	2008	4,7	36,0	31,9	5,2	9,4	5,1	21,7	26,8	29,2	6,3
Pallanza Verbania	2006	14,5	91,8	14,1	2,3	7,9	3,5	17,0	49,0	64,1	10,3
	2007	7,9	75,7	18,5	2,3	3,7	2,8	18,4	34,2	48,3	8,3
	2008	24,8	99,2	31,8	7,9	22,2	2,4	14,9	53,3	81,1	23,1
Bellinzago	2006	5,7	64,7	9,1	1,2	2,8	2,0	18,8	31,3	35,4	8,9
	2007	2,5	41,8	11,2	1,2	1,7	1,1	8,7	20,8	25,3	6,9
	2008	9,0	55,3	15,0	3,6	10,2	2,6	14,7	27,9	35,1	9,5

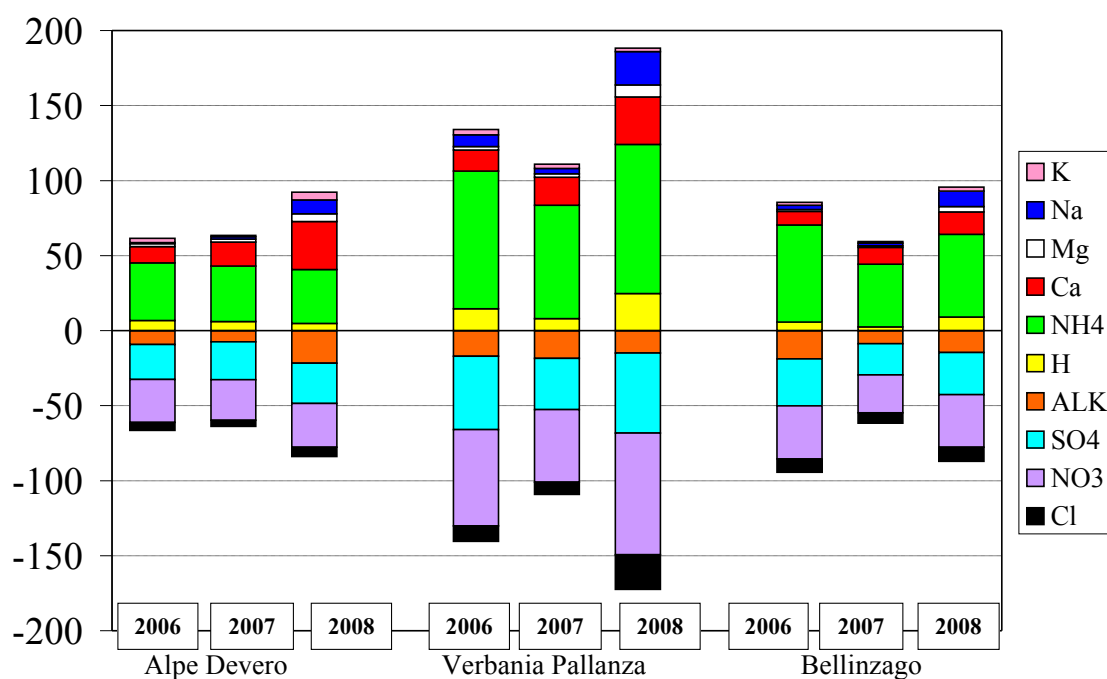


Fig. 38 Flussi annuali ( $\text{meq m}^{-2}\text{a}^{-1}$ ) relativi allo spettro ionico per il triennio 2006-2008. Nella parte superiore del grafico sono riportati i cationi, in quella inferiore gli anioni.

Tab 11. Flussi di metalli nelle tre aree di deposizione atmosferica mg m<sup>-2</sup>a<sup>-1</sup>e rispettivi limiti di rilevabilità del metodo (LOD). n.d. = non determinato

Area	Anno	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Pd	Rh	Sb	V	Al	B	Ba	Cu	Fe	Mn	Sr	Zn
Pallanza Verbania Devero Alpe	2006	0,13	<LOD	<LOD	0,041	0,47	0,23	n.d.	0,09	0,06	0,42	6,4	3,0	1,17	0,8	5,0	2,24	1,33	5,0
	2007	0,03	<LOD	<LOD	0,078	0,47	0,32	0,07	<LOD	0,07	0,47	4,2	<LOD	1,19	0,9	4,5	2,01	0,98	4,4
	2008	0,05	<LOD	<LOD	0,059	0,31	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	0,49	14,0	<LOD	1,52	0,8	4,3	1,48	2,10	6,4
	2006	0,22	<LOD	<LOD	0,085	0,62	0,70	n.d.	0,12	0,16	0,75	8,2	3,1	1,50	1,8	10,3	2,83	1,32	20,3
	2007	0,23	0,15	<LOD	0,094	0,62	0,86	0,06	0,12	0,21	0,81	4,1	3,2	1,50	2,0	10,4	2,98	1,37	21,4
	2008	0,37	0,16	<LOD	0,050	0,83	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	0,64	16,9	<LOD	1,59	1,4	8,4	2,14	1,86	21,8
Bellinzago	2006	0,10	0,18	<LOD	0,040	0,43	0,23	n.d.	0,07	0,09	0,39	3,5	<LOD	0,77	0,9	5,5	1,36	0,73	7,5
	2007	0,45	0,16	<LOD	0,060	0,43	<LOD	0,08	0,10	<LOD	0,35	2,2	<LOD	0,80	0,7	3,1	1,11	0,59	16,5
	2008	0,09	0,15	<LOD	0,057	0,32	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	0,33	9,4	<LOD	0,71	0,7	2,6	0,70	0,92	29,6
<b>LOD</b>		<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>	<b>0,040</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>	<b>0,06</b>	<b>0,06</b>	<b>0,01</b>	<b>0,08</b>	<b>2,0</b>	<b>2,0</b>	<b>0,02</b>	<b>0,7</b>	<b>1,0</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,5</b>

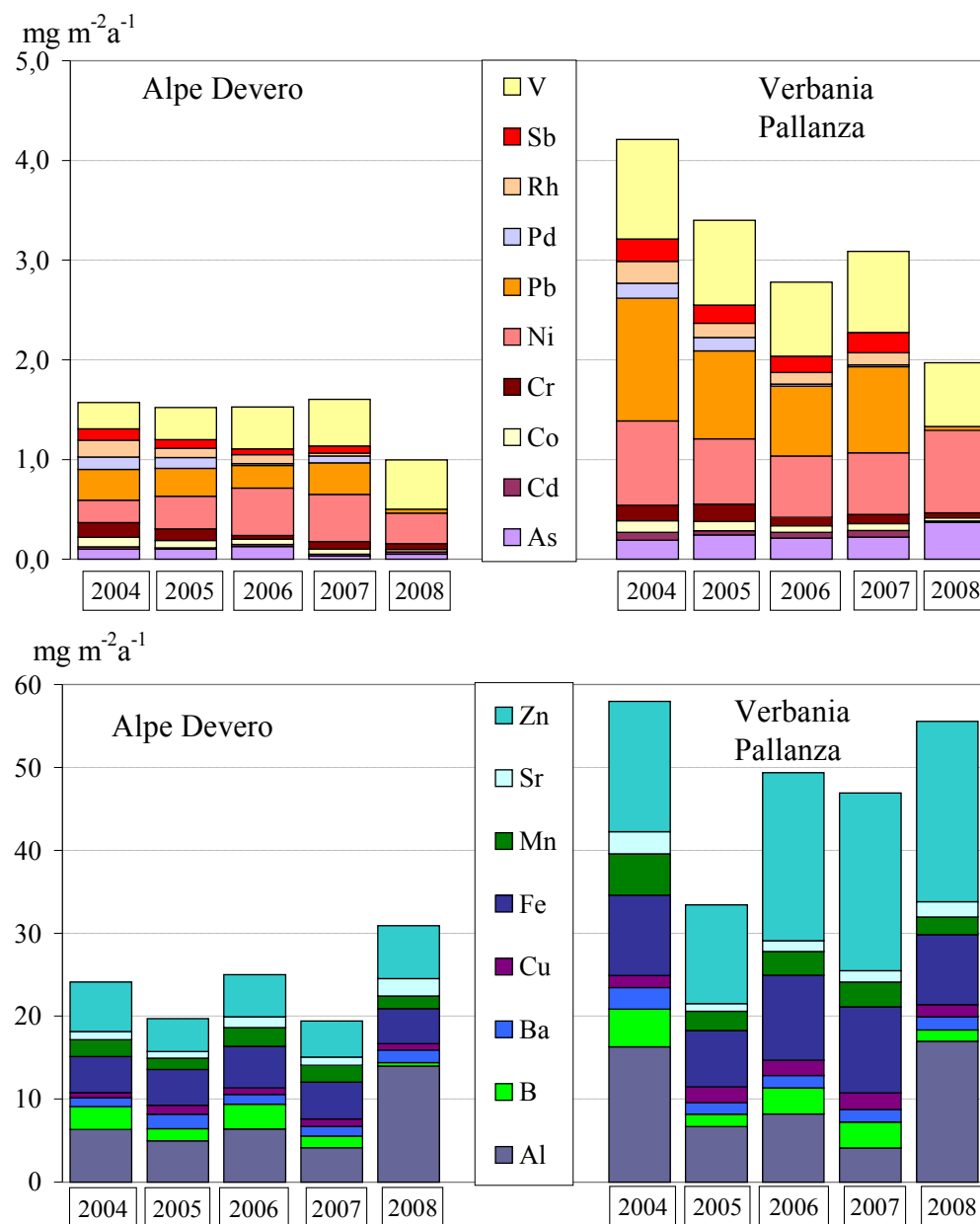


Fig. 39 Evoluzione temporale dei carichi di metalli nelle deposizioni atmosferiche

Il confronto annuale conferma valori di flussi più elevati, seppure costanti, per la stazione urbana di Verbania Pallanza e minimi per la stazione alpina dell'Alpe Devero (Fig. 39).

L'ubicazione sul territorio di alcune tipologie produttive (incenerimento di rifiuti, industria galvanica, industria chimica) ha comportato la presenza nelle deposizioni atmosferiche di metalli verosimilmente riconducibili a tali attività (Cu, Pb, Ni, V, Cr e Cd). A tutto questo si sommano in maniera significativa anche fenomeni di trasporto da lunghe distanze; nel 2007, in Italia si stima il 32% di deposizioni di piombo da altri



paesi (pari a 469,6  $\text{ta}^{-1}$ ) ed il 38% di cadmio (pari a 11,7  $\text{ta}^{-1}$ ). Relativamente all'area interessata dalla presente ricerca, sempre nello stesso periodo, le deposizioni di piombo e cadmio imputabili al trasporto transfrontaliero sono rispettivamente del 17 e del 14% (Ilyin *et al.*, 2009).

## 5.2 Caratteristiche chimiche delle acque lacustri alpine

Per quanto riguarda le caratteristiche chimiche delle acque dei laghi alpini, i risultati sono presentati nelle tabelle successive (Tabb. 12, 13, 14, 15, 16 e 17). Come si può osservare, i dati della media pluriennale del triennio 2006-2008 risultano confrontabili nelle tre aree, in quanto non esistono differenze rilevanti tra un anno e l'altro.

I laghi del Paione, situati in Val Bognanco (Tabb. 12 e 13) sono caratterizzati da un contenuto in soluti modesto, come evidenziato dai valori medi di conducibilità (8,34  $\mu\text{S cm}^{-1}$  per il Paione Superiore e 12,3  $\mu\text{S cm}^{-1}$  per il Paione Inferiore) e di contenuto ionico totale (rispettivamente 140 e 226  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ). Fra i cationi, in entrambi i laghi, il calcio presenta le concentrazioni medie più elevate (46 e 81  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ), seguito da sodio, magnesio e potassio. Tra gli anioni prevalgono solfati e nitrati, dell'ordine di 29-37  $\mu\text{eq L}^{-1}$  e 17-23  $\mu\text{eq L}^{-1}$  rispettivamente, mentre l'alcalinità risulta più importante solo nel caso del Paione Inferiore, con un valore medio pari a 47  $\mu\text{eq L}^{-1}$  contro i 18  $\mu\text{eq L}^{-1}$  del superiore. Il pH presenta una differenza minima tra un lago e l'altro che però si amplifica soprattutto sui valori massimi, dove risulta maggiore per il lago Inferiore.

Le diversità osservate sono giustificabili dalla composizione litologica dei bacini, leggermente differente per i due laghi, sia dal diverso rapporto tra superficie del bacino imbrifero e area del lago (rispettivamente 58 e 185), che indica come i processi di “*weathering*” siano di maggior rilevanza nel bacino del Lago Paione Inferiore (Guilizzoni *et al.*, 1996).

Tab.12 Caratteristiche chimiche del Lago Paione Superiore (medie 2006-2008).

	unità di misura	min	25% ile	mediana	75% ile	max	media	D.S.	C.V. %
<b>pH</b>		6,07	6,16	6,21	6,28	6,32	6,21	0,1	1
<b>Cond.</b>	$\mu\text{S cm}^{-1} 20^\circ\text{C}$	7,70	7,98	8,44	8,60	9,00	8,34	0,4	5
<b>Alk</b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	14	17	19	20	21	18	2,3	13
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	42	45	45	47	53	46	3	7
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	5	6	7	7	8	7	1,0	15
<b>Na<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	9	10	10	11	14	11	1,0	10
<b>K<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	5	6	7	8	8	7	1,1	16
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0,6	0,7	1,0	1,1	1,7	1,0	0,3	32
<b>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	25	26	30	31	34	29	3,4	11
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	14	17	18	18	20	17	2,0	11
<b>Cl<sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	2,8	2,8	3,1	3,7	6,5	3,4	1,0	28
<b>P tot</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,0	3,5	4,0	5,0	10,0	4,6	1,8	38
<b>N tot</b>	$\text{mg L}^{-1}$	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	10
<b>Silice</b>	$\mu\text{g Si L}^{-1}$	300	335	360	390	520	381	0,1	19

Tab.13 Caratteristiche chimiche del Lago Paione Inferiore (medie 2006-2008).

	unità di misura	min	25% ile	mediana	75% ile	max	media	D.S.	C.V. %
<b>pH</b>		6,35	6,57	6,63	6,71	6,81	6,63	0,1	2
<b>Cond.</b>	$\mu\text{S cm}^{-1} 20^\circ\text{C}$	11,50	11,79	11,97	12,70	13,26	12,26	0,6	5
<b>Alk</b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	39	43	48	52	56	47	6,1	13
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	73	76	82	85	89	81	6	7
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	8	9	10	10	12	10	1,3	13
<b>Na<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	12	14	15	16	17	15	1,7	11
<b>K<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	7	8	9	10	12	9	1,1	12
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0,1	0,3	0,4	0,6	0,7	0,4	0,2	43
<b>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	34	35	37	40	40	37	2,5	7
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	19	21	22	24	26	23	2,5	11
<b>Cl<sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	3,1	3,1	3,4	3,9	4,5	3,5	0,5	14
<b>P tot</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,0	2,0	3,0	3,0	4,0	2,5	0,8	33
<b>N tot</b>	$\text{mg L}^{-1}$	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	8
<b>Silice</b>	$\mu\text{g Si L}^{-1}$	870	955	960	995	1090	977	0,1	6

I laghi Boden della Val Formazza (Tab. 14 e 15) hanno fornito risultati diversi. Questi laghi sono collocati in bacini formati in parte da rocce solubili ed alcaline e sono caratterizzati da acque ben tamponate (pH 7,9-8,2 rispettivamente per Superiore ed Inferiore, e alcalinità 430-551  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ), con

un elevato contenuto in soluti, e quindi non soggetti a fenomeni di acidificazione. E' da sottolineare come l'idrochimica di questi laghi dipenda fortemente dai processi di "weathering" (Rogora *et al.*, 2004), fenomeno particolarmente influenzato dall'aumento delle temperature (Rogora *et al.*, 2007). Il dilavamento delle rocce e dei suoli nel bacino ed il conseguente apporto di soluti a lago non ha effetti solo sul pH, ma su tutta la composizione chimica delle acque. Temperature più elevate possono incrementare i processi di dissoluzione fisico-chimica dei minerali costituenti rocce e suoli, e quindi aumentare l'apporto dei prodotti del "weathering" alle acque. Anche la copertura di neve al suolo, sia come estensione che come durata, è un fattore importante, in quanto una sua riduzione in un clima più caldo comporta una maggior esposizione delle superfici ai processi di dilavamento. Periodi prolungati senza neve al suolo, a causa delle ridotte precipitazioni o del disgelo anticipato, possono quindi portare ad un aumento del contenuto di soluti nei laghi (Wögrath e Psenner, 1995).

Anche i solfati risultano essere maggiori (più di 80  $\mu\text{eq L}^{-1}$  in entrambi i bacini), rispetto a quelli osservati nei laghi Paione; la causa è probabilmente da imputare non alle deposizioni atmosferiche, bensì anche in questo caso al "weathering" dei minerali ricchi di zolfo presenti nel bacino imbrifero (Rogora *et al.*, 2003).

Tab.14 Caratteristiche chimiche del Lago Boden Superiore (medie 2006-2008).

	unità di misura	min	25% ile	mediana	75% ile	max	media	D.S.	C.V. %
<b>pH</b>		7,09	7,73	7,96	8,11	8,54	7,91	0,3	4
<b>Cond.</b>	$\mu\text{S cm}^{-1} 20^{\circ}\text{C}$	25,9	46,7	50,5	54,8	58,4	49,7	8,0	16
<b>Alk</b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	205	429	436	467	505	431	71,9	17
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	225	407	454	480	559	437	77	18
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	25	43	44	48	53	44	6,9	16
<b>Na<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	10	17	19	20	22	18	3,1	17
<b>K<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	9	19	20	22	24	20	3,6	18
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0,0	0,3	0,4	0,7	0,9	0,5	0,3	56
<b>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	37	73	84	93	109	82	17,8	22
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	5,7	10,0	12,1	12,9	15,3	11,3	2,9	25
<b>Cl<sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	2,3	2,5	2,8	3,2	5,6	3,1	0,9	28
<b>P tot</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	2,9	1,5	51
<b>N tot</b>	$\text{mg L}^{-1}$	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,0	15
<b>Silice</b>	$\mu\text{g Si L}^{-1}$	540	850	1010	1055	1260	959	0,2	19

Tab.15 Caratteristiche chimiche del Lago Boden Inferiore (medie 2006-2008).

	unità di misura	min	25% ile	mediana	75% ile	max	media	D.S.	C.V. %
<b>pH</b>		7,40	7,89	8,07	8,53	8,78	8,17	0,4	5
<b>Cond.</b>	$\mu\text{S cm}^{-1} 20^\circ\text{C}$	52,2	56,6	58,8	61,6	65,1	59,0	3,8	6
<b>Alk</b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	514	544	549	554	600	551	23,0	4
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	483	514	544	569	624	545	40	7
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	46	51	53	56	63	54	4,5	8
<b>Na<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	14	16	17	18	20	17	1,4	8
<b>K<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	20	22	24	25	29	24	2,1	9
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0,0	0,2	0,5	0,7	1,5	0,6	0,4	76
<b>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	59	74	78	97	110	85	15,4	18
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	1,6	5,9	7,6	8,6	13,9	7,3	2,9	40
<b>Cl<sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	2,0	3,0	3,4	4,2	8,2	3,8	1,5	39
<b>P tot</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	3,0	3,0	4,0	5,0	7,0	4,4	1,4	32
<b>N tot</b>	$\text{mgL}^{-1}$	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,0	27
<b>Silice</b>	$\mu\text{g Si L}^{-1}$	610	650	730	810	1220	761	0,2	21

Tab.16 Concentrazioni di metalli ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) nei laghi Paione e rispettivi limiti di rilevabilità del metodo (LOD).

Lago	Anno	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Pt	Se	Sr	Tl	V	Zn
Paione Superiore	2006	14,6	< LOD	< LOD	1,50	0,08	< LOD	< LOD	0,99	10,8	< LOD	4,40	0,75	< LOD	< LOD	< LOD	1,99	< LOD	0,23	5,8
	2007	12,5	< LOD	2,0	1,67	0,03	< LOD	0,09	0,98	12,4	< LOD	4,12	0,97	< LOD	< LOD	< LOD	1,93	< LOD	0,42	5,8
	2008	8,0	< LOD	< LOD	1,05	0,01	< LOD	0,10	0,43	3,1	0,1	2,12	0,37	< LOD	< LOD	< LOD	1,32	< LOD	< LOD	3,1
Paione Inferiore	2006	7,0	< LOD	< LOD	1,64	< LOD	< LOD	< LOD	1,57	5,8	< LOD	0,94	0,61	< LOD	< LOD	< LOD	2,95	< LOD	0,28	3,9
	2007	9,1	< LOD	< LOD	1,90	< LOD	< LOD	0,10	0,63	4,4	< LOD	0,80	0,78	< LOD	< LOD	2,12	3,71	< LOD	0,30	8,4
	2008	7,5	< LOD	< LOD	1,37	< LOD	< LOD	0,10	0,48	2,9	< LOD	0,88	0,35	< LOD	< LOD	< LOD	2,30	< LOD	< LOD	7,8
LOD		2,0	0,02	2,0	0,02	0,01	0,09	0,04	0,08	1,0	0,3	0,02	0,03	0,08	0,06	0,17	0,03	5,0	0,08	0,5

Tab.17 Concentrazioni di metalli ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) nei laghi Boden e rispettivi limiti di rilevabilità del metodo (LOD).

Lago	Anno	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Pt	Se	Sr	Tl	V	Zn
Boden Superiore	2006	6,7	1,1	1,9	0,60	< LOD	< LOD	0,15	0,98	3,0	1,3	0,23	0,70	0,50	< LOD	1,93	21,21	< LOD	1,25	3,3
	2007	6,8	0,5	1,7	0,55	0,05	< LOD	< LOD	0,63	2,9	0,2	1,10	0,47	< LOD	< LOD	3,00	24,46	14,5	0,95	2,0
	2008	4,8	0,4	2,9	0,31	< LOD	< LOD	< LOD	0,32	1,5	0,3	0,28	0,10	< LOD	< LOD	1,90	15,51	< LOD	0,90	0,4
Boden Inferiore	2006	5,8	1,4	1,3	0,85	0,05	< LOD	< LOD	0,42	11,0	1,0	1,04	0,45	0,20	< LOD	3,63	14,21	< LOD	1,35	1,4
	2007	6,6	< LOD	2,0	0,91	0,10	< LOD	0,30	0,42	4,3	0,2	2,76	0,30	< LOD	< LOD	3,30	17,08	9,4	0,85	2,0
	2008	6,2	1,7	4,6	0,89	< LOD	< LOD	< LOD	0,53	2,8	0,4	1,79	0,20	< LOD	< LOD	2,80	12,48	< LOD	1,15	0,4
LOD		2,0	0,02	2,0	0,02	0,01	0,09	0,04	0,08	1,0	0,3	0,02	0,03	0,08	0,06	0,17	0,03	5,0	0,08	0,5

La serie storica relativa al pH (Fig.40) mostra una significativa tendenza all'aumento, in contrasto con il trend osservato per le concentrazioni di alluminio (Figg. 41 e 42). Questo andamento è comune ad altri laghi nell'area di studio, come si può notare dal grafico relativo alle surveys dei laghi ossolani e della Val Sesia (Fig. 43).

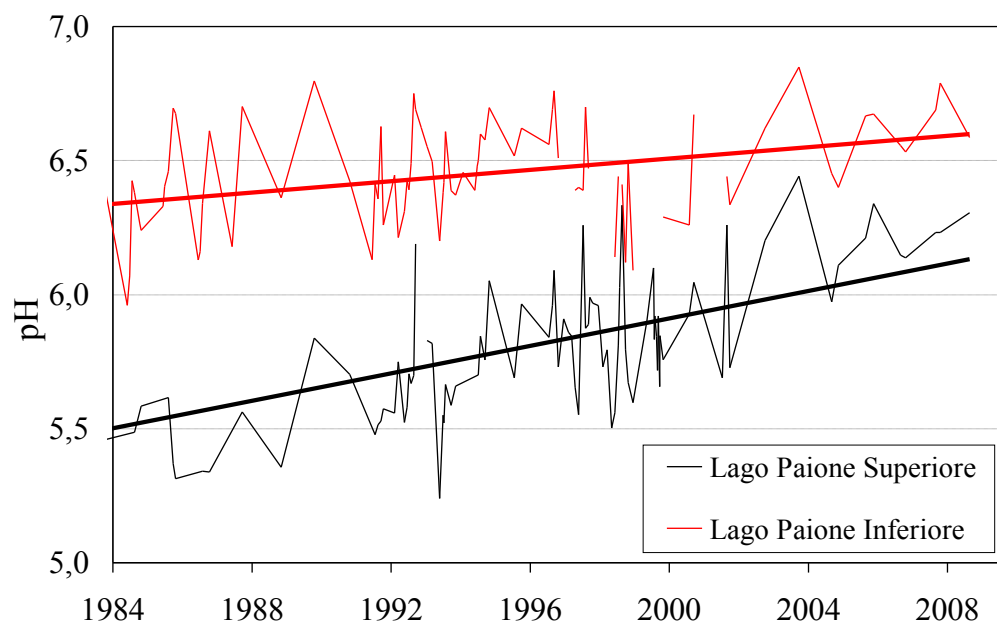


Fig.40 Trend relativo ai dati di pH nei laghi Paione.

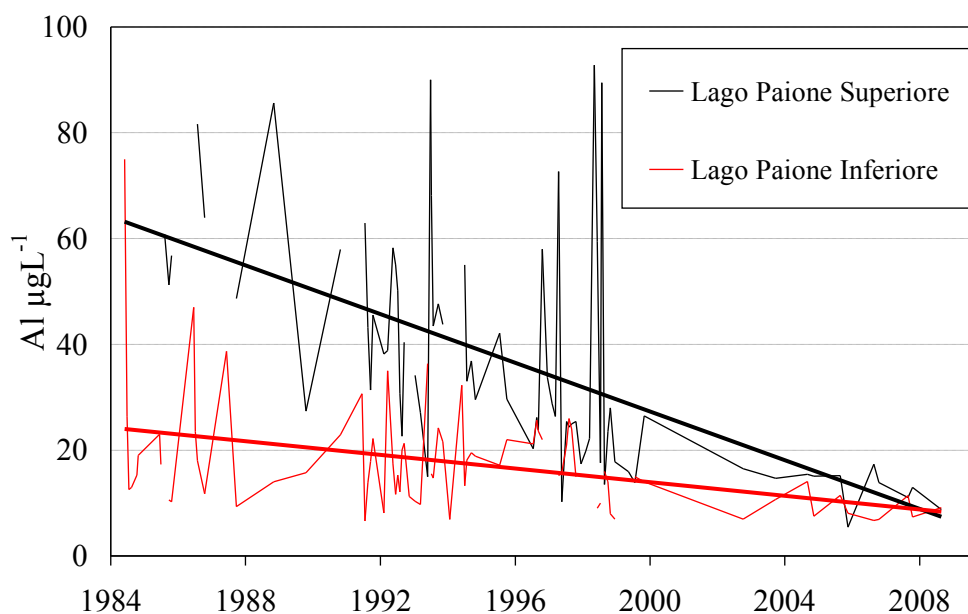


Fig. 41 Evoluzione temporale delle concentrazioni di alluminio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) nei laghi Paione.

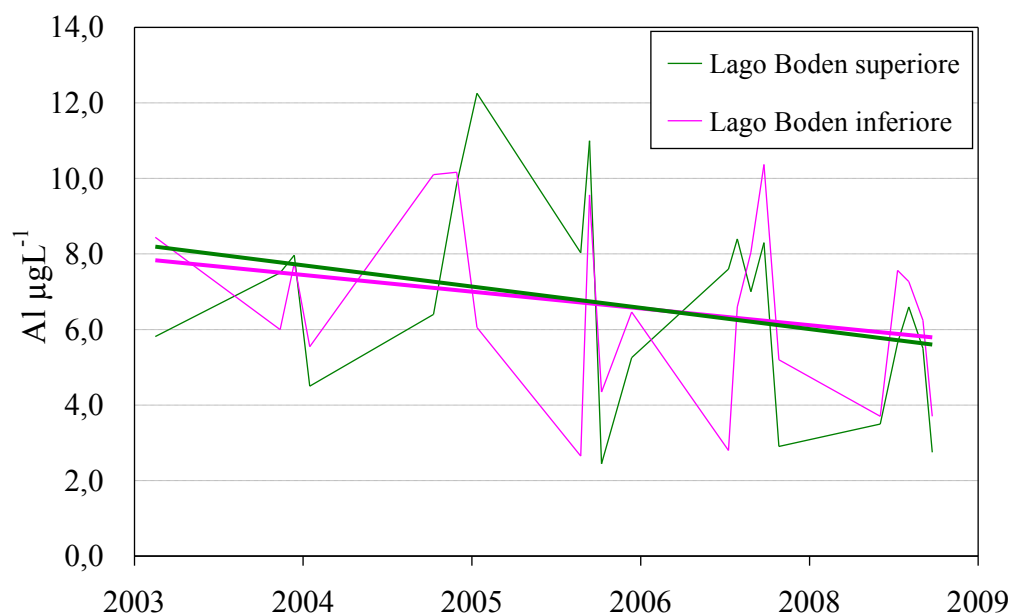


Fig. 42 Evoluzione temporale delle concentrazioni di alluminio ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) nei laghi Boden.

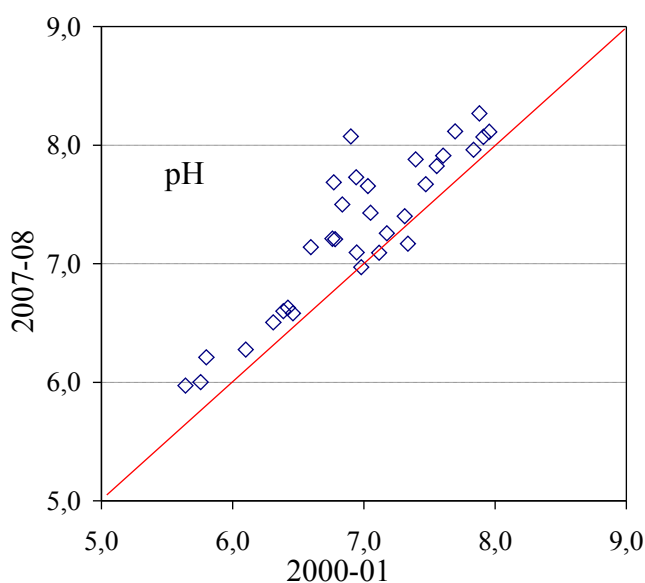


Fig.43 Confronto dei dati di pH delle due campagne di campionamento del 2000-2001 e 2007-2008 dei laghi alpini della Val Sesia e Ossola.

La relazione tra alluminio e pH è ben rappresentata in figura 44 dove si osserva una diminuzione dei valori del metallo all'aumentare del pH. Per valutare meglio le concentrazioni di alluminio determinate nei laghi studiati appare interessante il confronto con i limiti previsti negli Stati Uniti; nell'intervallo di pH 6,5-9 la legislazione statunitense considera critiche concentrazioni di alluminio in forma disciolta pari a  $87\mu\text{g/L}^{-1}$  (US-EPA, 1988). Considerando che a pH inferiori a 5 l'alluminio non solo aumenta la capacità

di passare in forma più solubile, ma anche più tossica (Gensemer et Playle, 1999) è ragionevole considerare una soglia critica più bassa rispetto a quella indicata dall'Agenzia per la Protezione Ambientale americana.

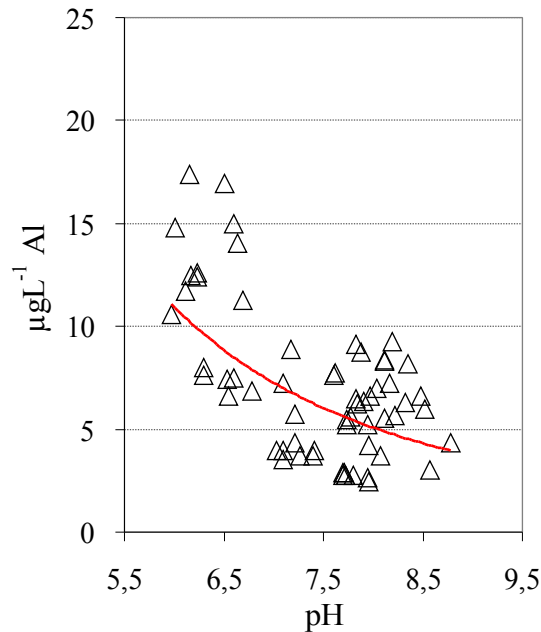


Fig. 43 Concentrazioni medie di alluminio in µg L<sup>-1</sup> vs pH nel triennio 2006-2008

In tabella 18 sono riportate le coordinate geografiche ed i principali parametri morfometrici dei 28 laghi alpini della Val d'Ossola e della Valsesia.

I laghi presentano un ampio range di caratteristiche chimiche e di sensibilità all'acidificazione (Tab.19); gli elevati valori di deviazione standard associati alla determinazione dello ione calcio (SD=274) e dell'alcalinità (SD=232) sono imputabili soprattutto alle grandi differenze nelle tipologie litologiche dei bacini imbriferi.



Tab.18 Principali parametri geografici, morfometrici e geologici dei laghetti.

				Map Datum Roma 1940	
	Valle	Quota m s.l.m.	Natura del terreno	Long. E ° ' "	Lat. N ° ' "
Capezzone	Strona	2100	roccia	08 12 36	45 56 26
Talamone	Sorba (Sesia)	2085	roccia	04 27 20	45 43 24
Tre Vescovi	Sorba (Sesia)	2350	roccia/morena	04 37 00	45 43 31
Laghetto	Gronda (Sesia)	2366	roccia/morena	07 56 06	45 44 58
Cortese	Vogna (Sesia)	2195	morena/prato	07 54 41	45 46 35
Tillio	Vogna (Sesia)	2190	roccia/prato	07 54 49	45 47 00
Plaida	Vogna (Sesia)	2460	roccia	07 52 48	45 46 53
Balma	Vogna (Sesia)	2315	roccia/morena	07 52 40	45 47 13
Bianco del Rissuolo	Vogna (Sesia)	2332	roccia	07 52 48	45 48 34
Nero del Rissuolo	Vogna (Sesia)	2672	roccia	07 52 26	45 49 05
Tailly Inferiore	Otro (Sesia)	2386	roccia/morena	07 55 18	45 49 38
Tailly Superiore	Otro (Sesia)	2430	roccia/morena	07 54 56	45 49 55
Grande	Anzasca	2269	roccia/morena	08 04 44	46 00 15
Sfondato	Anzasca	2422	roccia/morena	08 05 20	46 00 30
Paione Inferiore	Bognanco	2002	roccia	08 11 24	46 10 09
Paione Superiore	Bognanco	2269	roccia	08 11 27	46 10 26
Campo	Bognanco	2290	roccia/morena	08 07 50	46 07 46
Agro	Bognanco	2041	roccia	08 10 37	46 10 13
Ragozza	Bognanco	2002	roccia /prato/morena	08 09 46	46 09 17
Andromia	Bognanco	1895	roccia	08 14 22	46 09 55
Variola Superiore	Bognanco	2190	roccia	08 12 42	46 10 48
Variola Medio	Bognanco	2130	roccia	08 12 55	46 10 35
Variola Inferiore lungo	Bognanco	2117	roccia	08 13 02	46 10 30
Pian Boglio	Devero	1983	prato	08 18 11	46 21 40
Pojala	Devero	2305	roccia	08 20 05	46 19 46
Boden Inferiore	Formazza	2342	roccia/prato	08 27 01	46 26 30
Boden Superiore	Formazza	2348	roccia/prato	08 27 04	46 26 23
Nero di Formazza	Formazza	2428	roccia/morena	08 26 50	46 25 03
Superiore	Formazza	2254	roccia	08 27 32	46 20 06
Gelato	Isorno	2418	roccia/morena	08 26 30	46 15 01
Matogno	Isorno	2087	prato	08 24 05	46 15 03
Panelatte	Vigizzo	2063	morena/prato	08 27 29	46 12 10

Tab.19 Principali caratteristiche chimiche dei laghetti in Val d'Ossola e Valsesia. Dati medi dei 28 siti di campionamento nel biennio 2007-2008.

	unità di misura	min	25% ile	media na	75% ile	max	media	D.S.	C.V. %
<b>pH</b>		5,97	7,06	7,33	7,75	8,27	7,30	0,64	9
<b>Cond.</b>	$\mu\text{S cm}^{-1} 20^{\circ}\text{C}$	7,17	14,50	28,44	52,50	109,4	37,56	28	75
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	41	103	230	454	1020	311	274	88
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	6	12	27	52	167	41	42	102
<b>Na<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	8	14	16	20	28	17	5	29
<b>K<sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	1,66	5,47	7,99	13,75	58,07	11	11	100
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0,0	0,2	0,4	0,9	3,1	0,6	0,57	95
<b>Alk</b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	13	78	114	350	883	241	232	96
<b>Cl<sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	2	3	3	4	4	3	1	33
<b>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	24	45	73	174	490	120	113	94
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0,1	8,1	12,8	17,5	26,4	12,8	7	55

C.V. % : Coefficiente di variazione in termini percentuali

D.S.: Deviazione standard

I metalli (Tab.20) che hanno presentato concentrazioni medie ponderate inferiori ai limiti di rilevabilità non sono stati presi in esame nell'elaborazione finale. Fra tutti gli elementi con valori quantificabili (>LOD) si possono distinguere due gruppi in base alle concentrazioni rilevate ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Alluminio, ferro, stronzio, zinco, bario e boro sono risultati i metalli più abbondanti. Nel gruppo formato da quelli a concentrazioni più basse il rame, il manganese ed il vanadio hanno le concentrazioni più rilevanti.

Tab.20 Statistica delle concentrazioni dei metalli in tracce nei 28 laghetti alpini nel periodo 2007-2008.

		LOD	min	25%ile	mediana	75%ile	max	D.S.
<b>Al</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>2,0</b>	2,4	4,6	6,8	9,1	20,2	3,8
<b>Cu</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>1,0</b>	0,6	3,1	4,9	9,3	22,9	4,6
<b>Fe</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,03</b>	1,3	4,3	14,0	21,8	99,6	19,2
<b>Sr</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,5</b>	0,1	1,0	2,3	4,4	13,2	2,8
<b>Zn</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>2,0</b>	0,6	2,5	3,2	3,5	8,7	1,3
<b>B</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,1</b>	0,1	0,9	1,4	2,1	14,7	2,3
<b>Ba</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,10</b>	0,01	0,01	0,01	0,05	0,10	0,03
<b>Cd</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,2</b>	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1
<b>Cr</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,1</b>	0,1	0,4	0,8	1,6	15,4	2,5
<b>Mn</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>0,3</b>	0,1	0,2	0,3	0,5	1,7	0,3
<b>Ni</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>1,0</b>	0,1	0,5	0,8	1,0	5,4	1,0
<b>V</b>	$\mu\text{gL}^{-1}$	<b>1,0</b>	0,6	3,1	4,9	9,3	22,9	4,6

LOD: Limite di rilevabilità

D.S.: Deviazione standard

### 5.3 Carichi critici

Termini come “*carico critico*”, “*eccedenza*” e “*carico effettivo*” sono ampiamente utilizzati nei documenti ufficiali che affrontano le problematiche legate all’inquinamento transfrontaliero. Questa terminologia si riferisce agli aspetti quantitativi degli inquinanti dal punto di vista degli effetti.

Discriminanti sono le capacità dei recettori (nel caso più ampio ecosistemi) di tamponare gli input di inquinanti a cui sono sottoposti. Per stabilire le quote di riduzione delle emissioni, per ciascun Paese è stato messo a punto questo approccio orientato al recettore che si basa sul concetto di carico critico, basato sulla sensibilità alle deposizioni atmosferiche di specie inquinanti, o alle loro concentrazioni al suolo (Bonanni *et al.*, 2000).

La definizione di carico critico è quella di stima quantitativa dell’esposizione a uno o più inquinanti, al di sotto della quale non avvengono significativi effetti dannosi sugli elementi sensibili dell’ambiente, in accordo con le attuali conoscenze (Nilsson & Grennfelt, 1989). Il termine carico critico si riferisce solo alle deposizioni degli inquinanti e la misura è quantità di inquinante per unità di superficie e per unità di tempo. I carichi critici sono derivati da dati di tossicità o di vulnerabilità riferiti al recettore considerato. Le soglie sono scelte ad un livello corrispondente a “nessun effetto”.

Le informazioni sulla sensibilità degli elementi recettori che si ottengono attraverso la valutazione dei carichi critici, devono essere paragonate con i dati di deposizione degli inquinanti (carico effettivo) per determinare quali aree ricevono una deposizione che eccede il carico critico dell’area stessa. Tali aree di eccedenza indicano dove gli attuali valori di deposizione degli inquinanti possono indurre danno agli ecosistemi e quindi quali sono le aree per la cui salvaguardia è necessario intervenire. Le aree di eccedenza non necessariamente verranno a coincidere con le aree caratterizzate dal carico critico più basso, cioè le aree più sensibili (anche se queste saranno le più probabili), in quanto la criticità della situazione del territorio sarà determinata dalla combinazione dei due fattori: carico critico basso e deposizione di inquinante elevata.

Dal 1992 in Italia è stata avviata l’operazione di mappatura dei carichi critici. Le mappe nazionali sono realizzate facendo riferimento a un reticolo geografico con maglie quadrate di 50 km di lato (indicato come reticolo

EMEP 50x50) e per ciascuna cella viene fornito il 5° percentile, ossia il limite di deposizione al di sotto del quale si assicura la protezione del 95% degli elementi recettori presenti.

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA-ex APAT) ha sviluppato le mappe relative ai carichi critici trasmesse al Centro di Coordinamento degli Effetti (CCE) in ottemperanza agli obblighi derivanti dalla Convenzione di Ginevra sull'Inquinamento transfrontaliero, per valutare probabili eccessi di deposizioni di alcuni metalli pesanti con possibili effetti negativi e tossici sull'ambiente oltre che sulla salute umana (Fig. 45).

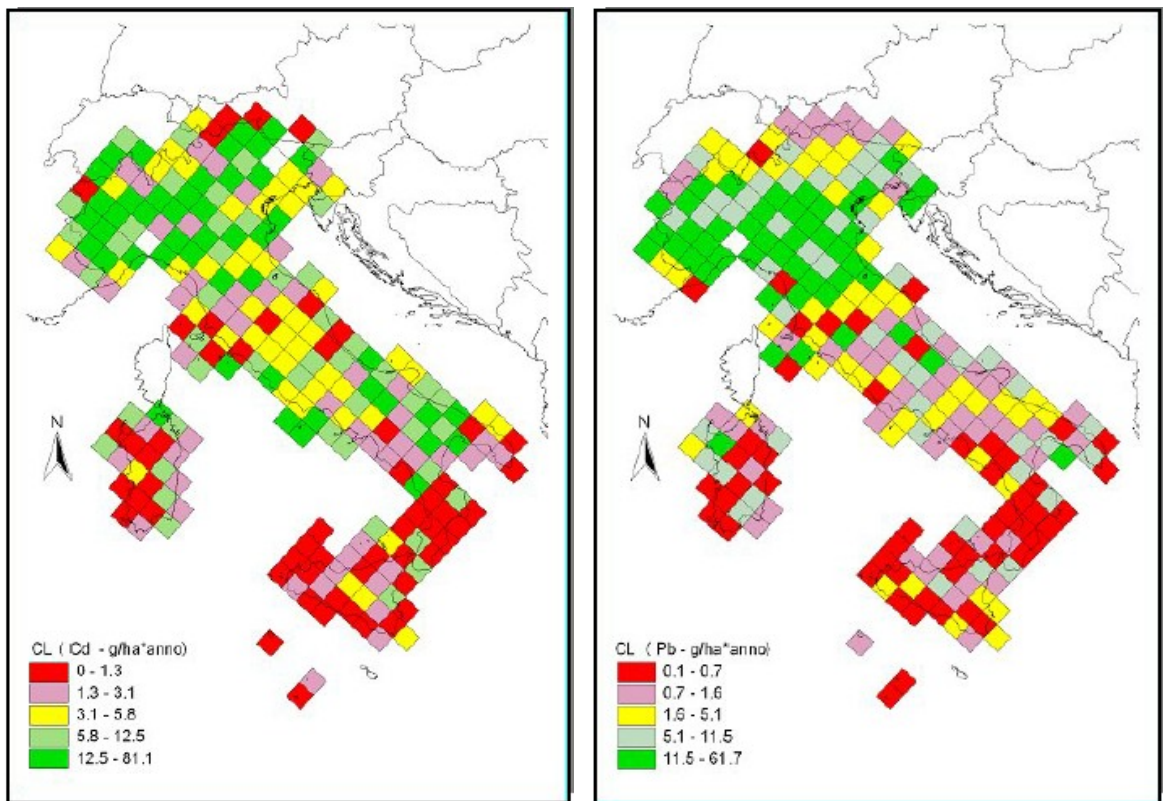


Fig. 45 - Mappe dei carichi critici relative al cadmio (sinistra) ed al piombo (destra).

Confrontando i valori di carico critico e deposizione effettiva nelle singole aree si possono stimare le eccedenze. L'ampiezza dell'eccedenza dipende quindi da due fattori: la sensibilità di un'area, espressa dal suo valore di carico critico, e la quantità di inquinanti veicolati al suolo attraverso le deposizioni. L'eccedenza è pertanto un utile parametro per valutare il livello di perturbazione nelle diverse aree forestali e quindi la criticità della loro situazione attuale.

Di seguito è stata calcolata la deposizione totale annua di cadmio e piombo nelle tre diverse stazioni; i risultati ottenuti sono espressi nella tabella 21.

Tab. 21 Dati relativi ai carichi critici elaborati da APAT (L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici, APAT-CCE, 2004) a confronto con i carichi effettivi di Cd e Pb nelle aree di studio, espressi in  $\text{g ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ .

	<b>Cadmio (<math>\text{g ha}^{-1}\text{a}^{-1}</math>)</b>	
<b>Area di campionamento</b>	<b>CARICO CRITICO</b>	<b>CARICO EFFETTIVO</b>
Alpe Devero	1,3 – 3,1	0,25
Verbania Pallanza	1,3 – 3,1	0,70
Bellinzago	12,5 – 81,1	0,28
	<b>Piombo (<math>\text{g ha}^{-1}\text{a}^{-1}</math>)</b>	
<b>Area di campionamento</b>	<b>CARICO CRITICO</b>	<b>CARICO EFFETTIVO</b>
Alpe Devero	1,6 – 5,1	3,7
Verbania Pallanza	11,5 – 61,7	10,2
Bellinzago	5,1 – 11,5	4,4

Dal confronto con i carichi critici si evidenzia una situazione non particolarmente negativa per le deposizioni di cadmio, ma al contrario si nota un eccesso di carico effettivo per il piombo specialmente nella stazione alpina di Alpe Devero, seppure entro i valori stimati, che risulta essere la meno antropizzata e con meno carico effettivo, ma anche quella con caratteristiche tali da essere in grado di recepire e smaltire un minor carico di piombo.

Nessun problema sembra esserci invece per la stazione di Verbania Pallanza, pur essendo la più antropizzata e con il carico maggiore tra le tre stazioni studiate.

Tuttavia si deve considerare che il trasferimento di metalli dall'atmosfera al sistema suolo-pianta continua ininterrottamente nel tempo e può portare a lungo termine ad effetti di accumulo nel suolo. Va anche ricordato che gli alberi, funzionando da collettori per l'acqua meteorica che dilava la chioma, determinano la concentrazione degli inquinanti alla loro

base (Ross, 1994; Marchionni *et al.*, 2000). Pertanto un albero d'alto fusto può rendere il suolo sottochioma un 'hotspot'.

Il recettore finale dei metalli pesanti di provenienza atmosferica, contenuti nel particolato sospeso, nelle deposizioni atmosferiche e nelle acque dilavanti della vegetazione è comunque il suolo, dove i metalli possono agire come fattore di stress sul livello produttivo della vegetazione, in dipendenza comunque della capacità di fissazione del suolo nei loro confronti. Nei terreni acidi e sabbiosi la capacità di fissazione è bassa e non si ha accumulo di metalli pesanti nel suolo, anche in condizioni di carico esterno molto elevato; questo comporta una lisciviazione maggiore verso le acque sotterranee ed un assorbimento elevato da parte della vegetazione (Vansongsveld, 1994). Nei terreni argillosi, invece, avviene il contrario, perché questi terreni riescono momentaneamente a controllare la biodisponibilità dei metalli, che però vi si accumulano. Bisogna tuttavia tenere presente che la capacità di fissazione di un suolo nei confronti dei metalli pesanti può variare a causa di fattori perturbativi esterni (in grado di abbassare il pH del suolo), come ad esempio un aumento di acidità delle deposizioni atmosferiche o una variazione d'uso del terreno stesso (Schremmer, 1999).

Infine è necessario sottolineare che i campioni di deposizione atmosferica analizzati, per i quali sono stati calcolati i carichi effettivi, sono stati preventivamente filtrati su membrana di porosità pari a  $0,45\mu\text{m}$ , mentre i calcoli per determinare i carichi critici si riferiscono a stime di deposizione totale. In questo modo è stata analizzata solo la parte solubile, disciolta eliminando completamente la frazione relativa al particolato atmosferico (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>).

## 5.4 Particolato atmosferico

Studi effettuati sul particolato atmosferico (periodo di campionamento da maggio 2007 a maggio 2009) hanno evidenziato una forte dipendenza tra elementi in tracce e dimensioni del particolato stesso (Canepari *et al.*, 2006).

In modo particolare è emerso che, la frazione di metalli in tracce legata al particolato atmosferico risulterebbe essere almeno il 30-50% del totale con una forte dipendenza dalle dimensioni che acquistano molta importanza in relazione alla variabilità ed alla concentrazione dei metalli presenti, in

particolar modo quelli di origine antropica che sembrano legarsi meglio al particolato più fine PM<sub>2,5</sub> rispetto a quello più grossolano PM<sub>10</sub> (Garg *et al.*, 2000).

Il processo di mineralizzazione dei campioni *bulk* tal quali provenienti dalle stazioni di Verbania Pallanza e Alpe Devero, ha dato rese intorno al 91-103%, sia per metalli alcalino terrosi che per gli elementi in tracce. Alcune criticità sono state riscontrate nel caso della determinazione dell'alluminio, dal momento che i segnali dei bianchi di calibrazione e delle carte di controllo sono risultati, seppur non in modo sistematico, molto alti. Questa problematica riscontrata nell'analisi è confermata dalla tipica capacità da parte di questo metallo di subire l'attacco acido del processo di mineralizzazione e di passare allo stato solubilizzato, essendo anche massicciamente presente nelle polveri totali sospese e in particolare legato alla frazione grezza delle particelle con diametro superiore a 3 µm (Grantz *et al.*, 2003).

Dal confronto tra le concentrazioni dei campioni *bulk* tal quali mineralizzati (determinazione del particolato totale) e i *bulk* filtrati con membrane di porosità 0,45 µm (determinazione del disciolto), si è ottenuta una netta preponderanza, da una media del 30% ad una dell'80% in più, della frazione insolubile soprattutto per arsenico, cromo, cadmio e manganese (Figg. 46, 47); la differenza è risultata meno evidente per piombo e nichel (Fig. 48).

D'altra parte è anche vero che la frazione solubile risulta essere subito e facilmente assimilabile dall'ecosistema, rispetto alla frazione legata al particolato (Morselli *et al.*, 2003).

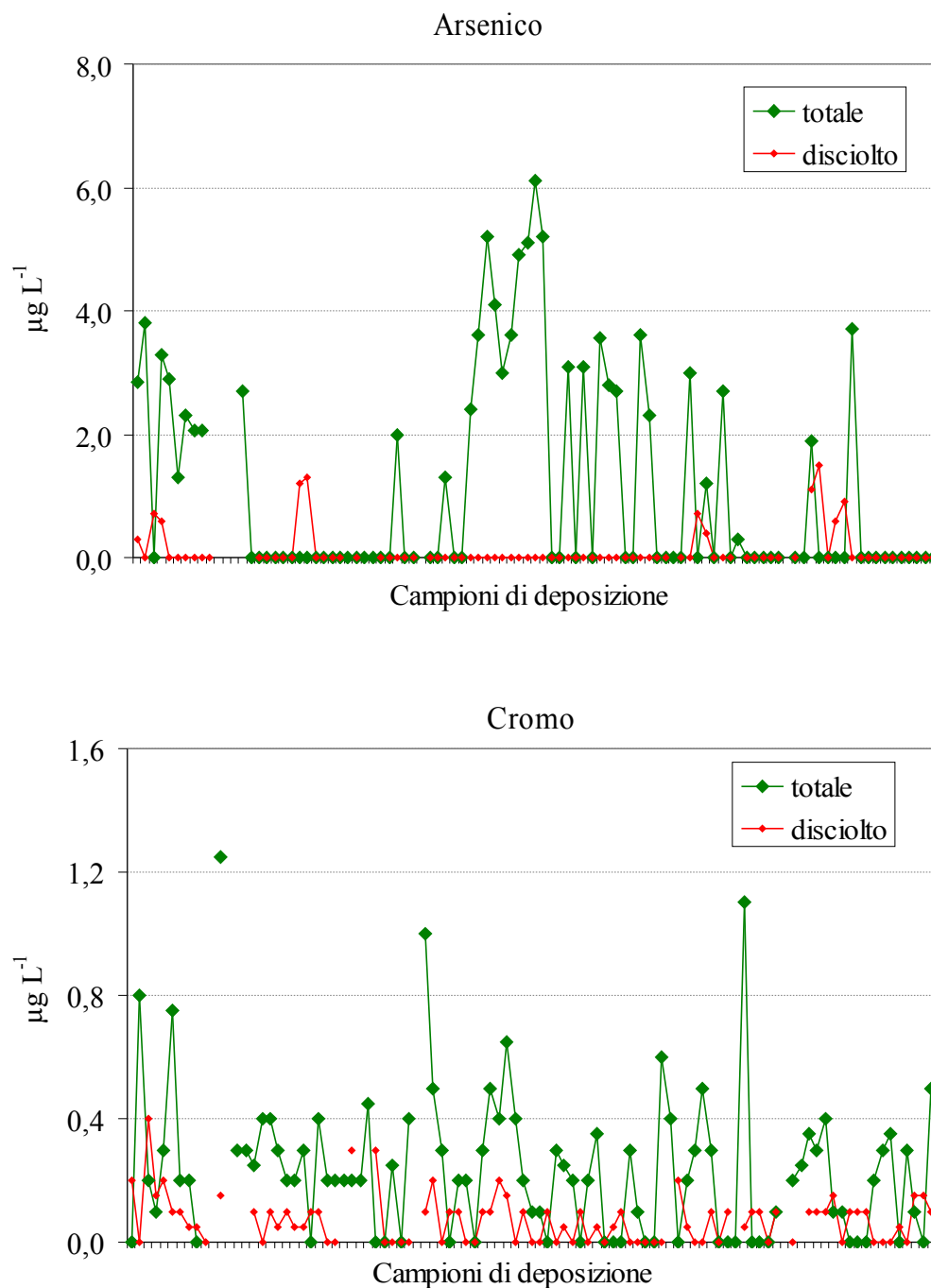


Fig. 46 Confronto tra concentrazioni determinate nei campioni mineralizzati (particolato totale) e in quelli tal quali filtrati (disciolto) per arsenico e cromo.



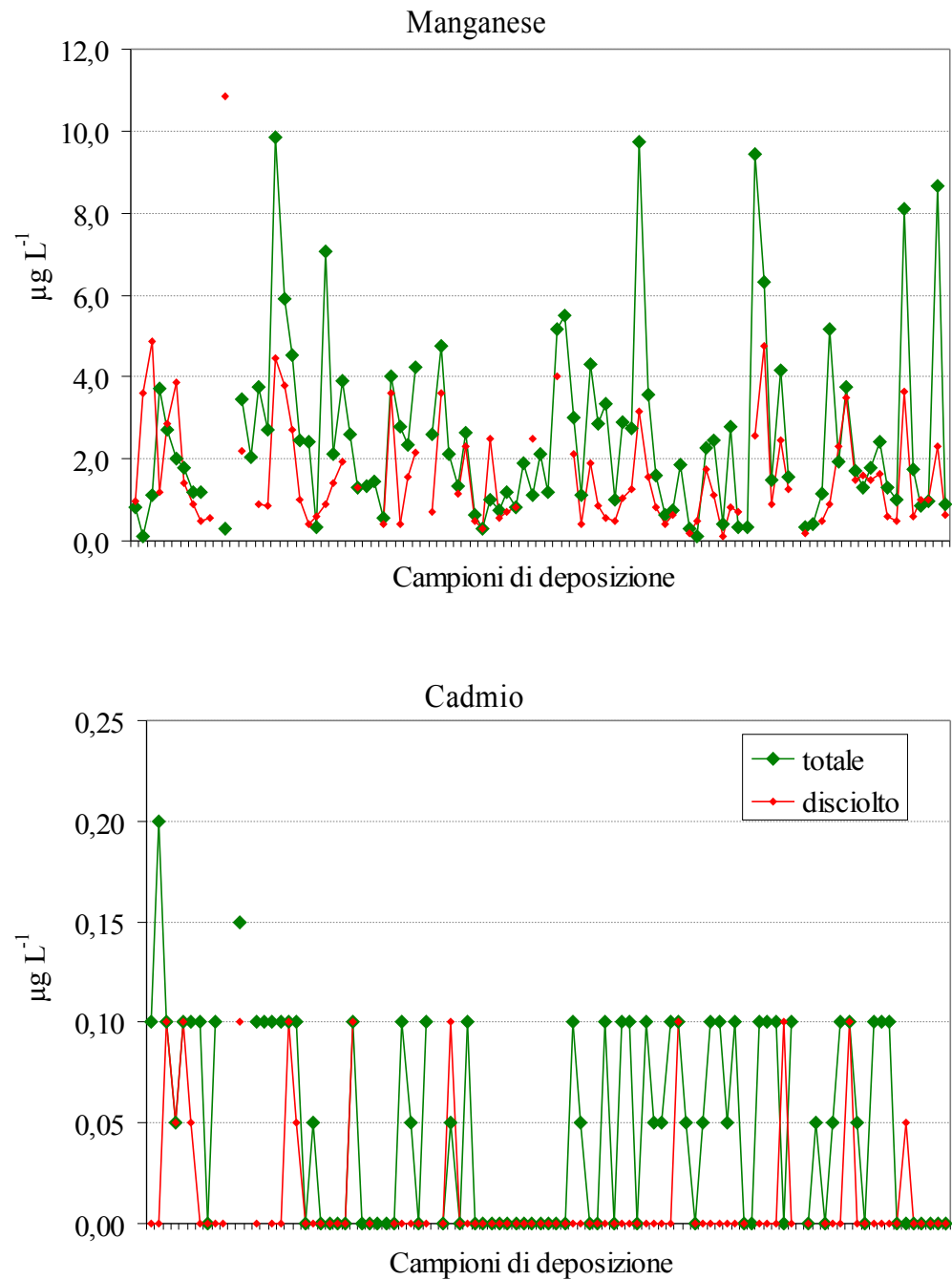


Fig. 47 Confronto tra concentrazioni determinate nei campioni mineralizzati (particolato totale) e in quelli tal quali filtrati (disciolto) per manganese e cadmio.

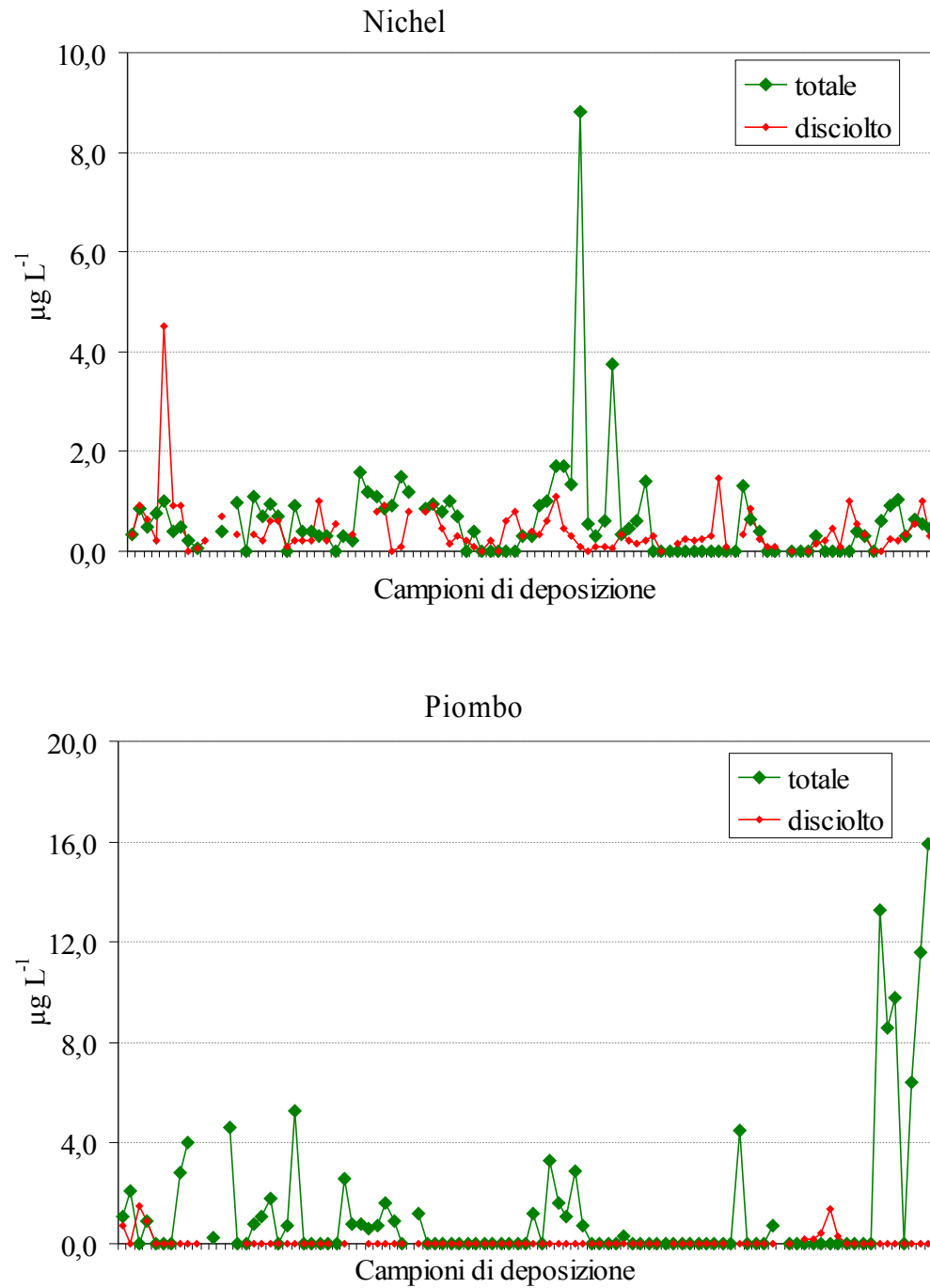


Fig. 48 Confronto tra concentrazioni determinate nei campioni mineralizzati (particolato totale) e in quelli tal quali filtrati (disciolto) per nichel e piombo.

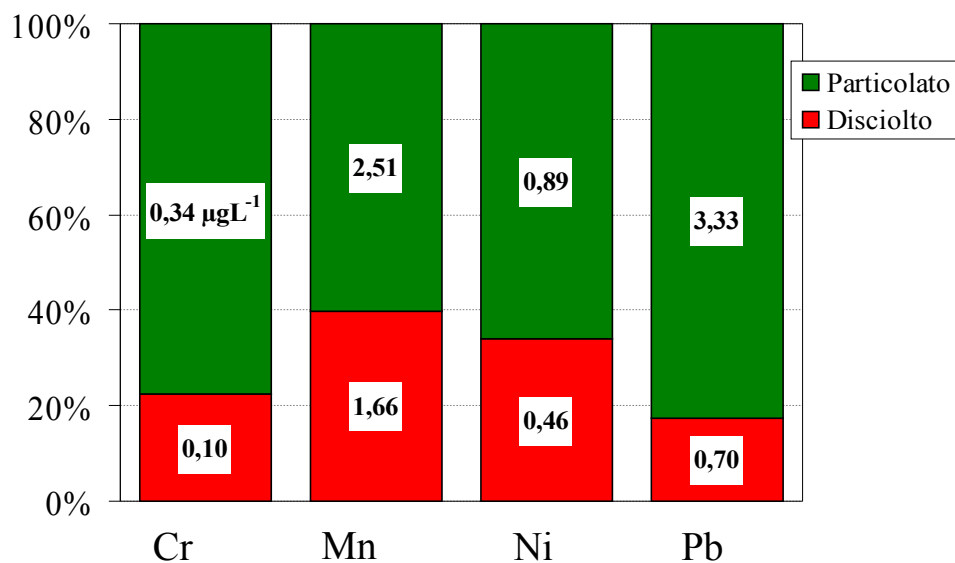


Fig. 49 Confronto in termini percentuali fra campioni di particolato totale e disciolto per cromo, manganese, nichel e piombo. Nelle etichette le concentrazioni medie ponderate sui volumi espresse in  $\mu\text{g/L}^{-1}$ .

La frazione di metalli legata al particolato è dell'ordine delle 3-4 volte superiore rispetto a quella presente nel campione filtrato come si può osservare dalla figura 49 per quattro metalli di origine antropica (cromo, manganese, nichel e piombo).

## 6. DISCUSSIONE

### 6.1 Cluster analysis per i dati di deposizione atmosferica

Nelle figure 50, 51 e 52 sono mostrati i risultati ottenuti dalla *cluster analysis* effettuata sui dati delle tre stazioni per l'intero anno 2007. Tale elaborazione ha consentito di mettere in evidenza sia legami tra i metalli e i componenti dello spettro ionico, sia le differenze attese tra le diverse stazioni in relazione alla loro collocazione geografica.

Per i metalli di origine prevalentemente antropica (vedi Tab.22), si individua un gruppo ben correlato alle stazioni, dove risulta esserci un buon legame tra cadmio piombo, cobalto palladio e rodio; questi ultimi due metalli da anni ormai sono utilizzati come catalizzatori nelle marmitte catalitiche ed è quindi giustificata l'alta correlazione presente soprattutto nella stazione di Pallanza, maggiormente influenzata dal traffico veicolare.

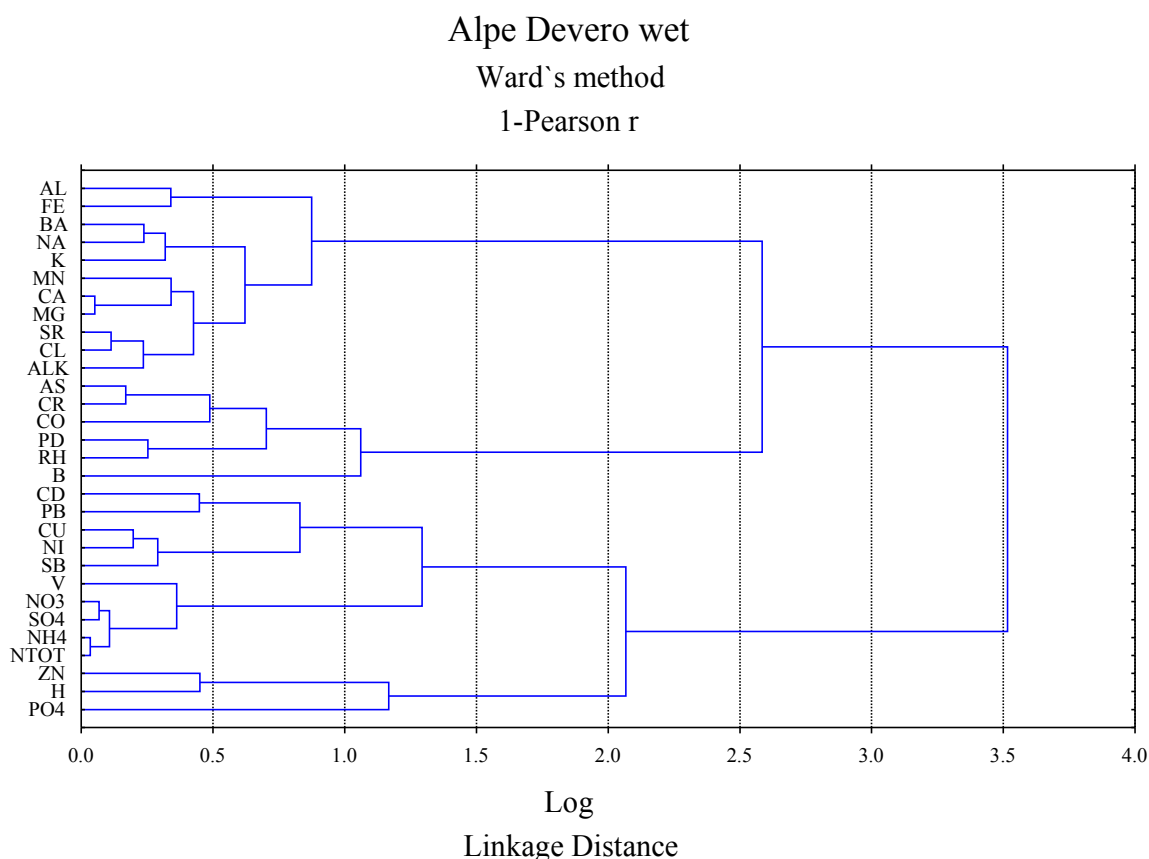
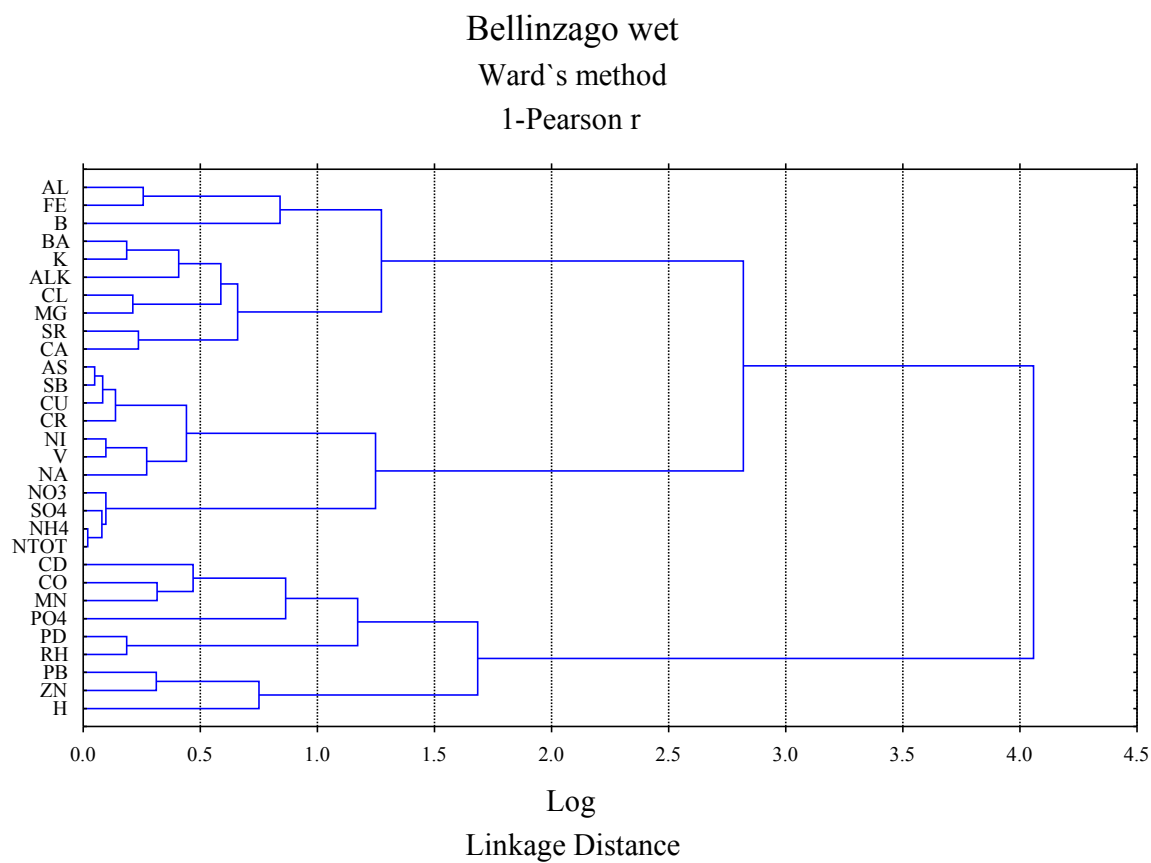
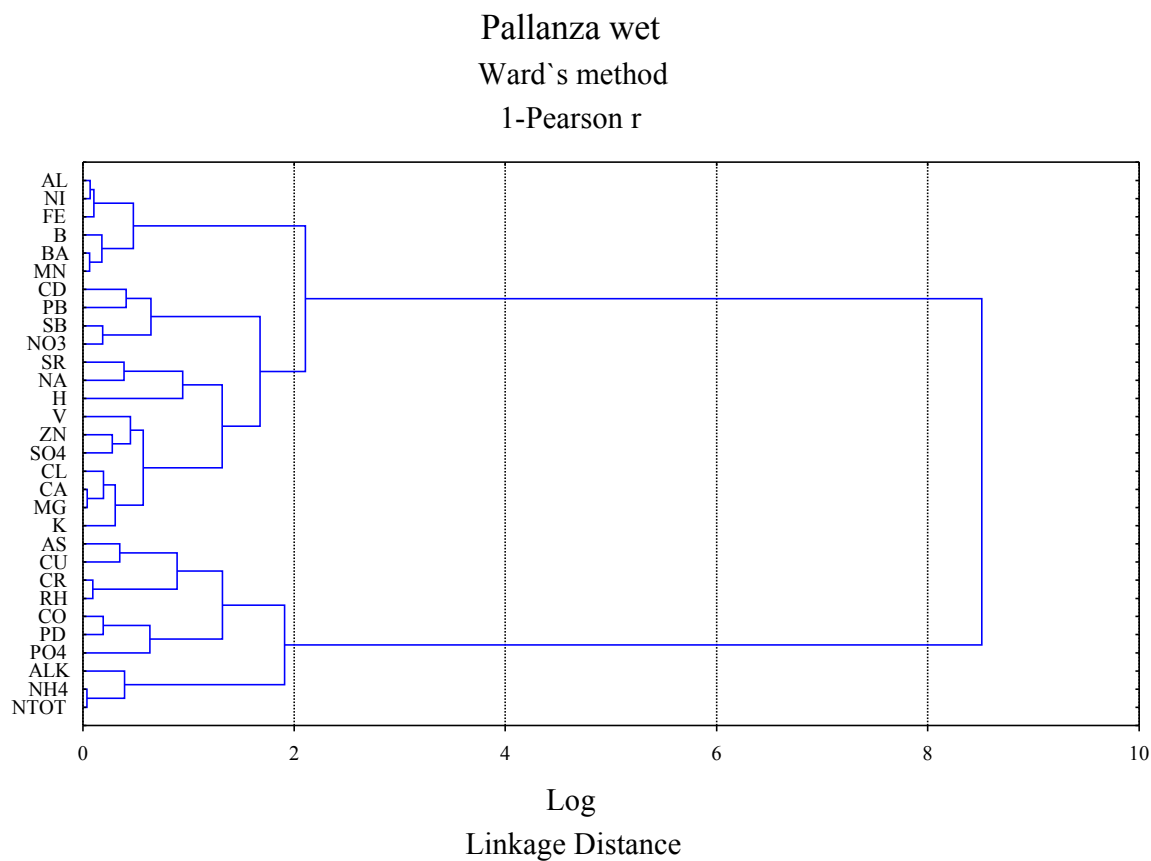


Fig.50 Cluster analysis nelle stazioni di Alpe Devero.

Fig.51 *Cluster analysis* nelle stazioni di Bellinzago.Fig.52 *Cluster analysis* nelle stazioni di Verbania Pallanza.

Nella stazione di Alpe Devero (Fig.50) si nota una buona correlazione tra i metalli di origine crostale (alluminio, ferro, bario e stronzio) con gli ioni calcio, magnesio, sodio e potassio. Ben unito anche il gruppo di solfati, nitrati, ammonio e azoto totale;  $\text{SO}_4^{=}$  e  $\text{NO}_3^-$  sono prevalentemente di derivazione antropica (legati ai processi di combustione), mentre  $\text{NH}_4^+$  deriva soprattutto dalla decomposizione anaerobica di sostanze organiche (Marchetto *et al.*, 2000, McFee and Stone 1968); da evidenziare anche la buona correlazione tra ioni  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^+$ , e in minor parte con alcalinità totale, come riportata normalmente in letteratura (Everitt *et al.* 2001; Mosello *et al.* 2002; Amoriello *et al.* 2005; Singh *et al.* 2007).

Nella stazione di Bellinzago, collocata in zona urbana e comunque caratterizzata da forte attività industriale, nonché poco distante dall'aeroporto di Cameri (NO), la *cluster* evidenzia un grande gruppo di variabili antropiche (Cenci *et al.*, 2003; Nappi *et al.*, 2003) che comprende cadmio, manganese palladio, rodio, piombo e fosfati, tutti ben correlati fra loro (Fig.51).

Infine nella stazione di Verbania Pallanza (Fig. 52) si nota sempre una buona correlazione tra i terrigeni. Come nelle altre due stazioni di campionamento è ben rappresentato il legame tra ferro e alluminio. Gli istogrammi in figura 53 determinati nei campioni *wet* della stazione di Verbania Pallanza, rappresentano la distribuzione percentuale dei soli elementi in tracce (Tab. 22) che sono o possono avere origine antropica (Cenci *et al.*, 2003). E' da notare la differenza di circa un ordine di grandezza delle due scale, dovuta probabilmente, per quanto riguarda zinco e ferro, ad un contributo anche a carattere terrigeno dei due metalli.

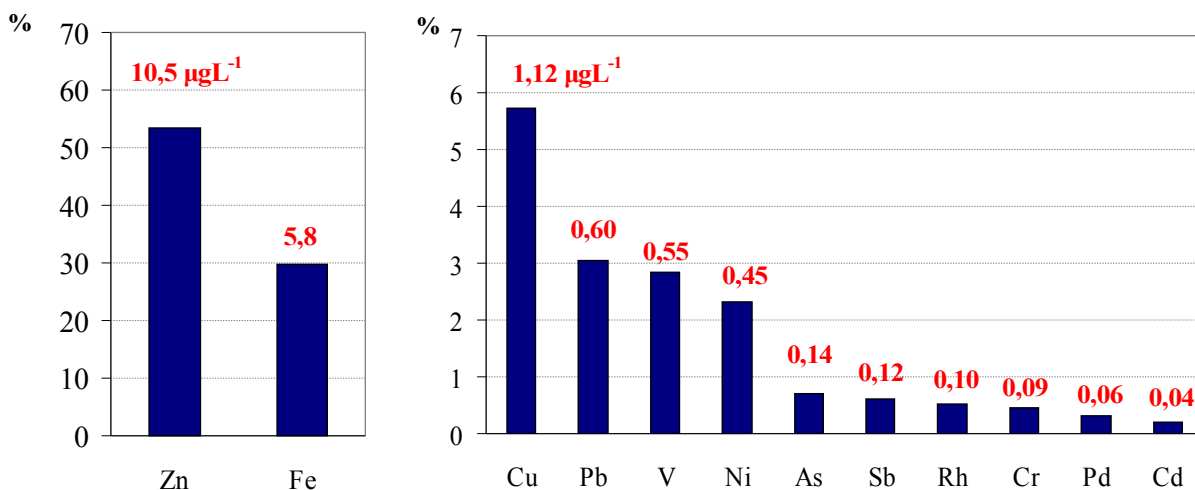


Fig. 53 Rappresentazione in termini percentuali dei metalli di possibile origine antropica nella stazione di Verbania Pallanza.

Tab. 22 Differenti fonti di emissione di metalli pesanti.

POSSIBILI FONTI EMISSIVE	PRINCIPALI ELEMENTI IN TRACCE
Traffico veicolare	Cd, Cr, Ni, Pb, Pd, Rh, V, Zn
Combustione carbone/petrolio	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, V, Zn
Incenerimento rifiuti	Cd, Cu, Hg, Ni, Zn
Industria chimica/petrochimica	Al, Ba, Cd, Cr, Fe
Industria galvanica	Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn
Industria cloro/soda	As, Cd, Cu, Hg, Zn

## 6.2 Confronto con i modelli internazionali

Al fine di avere un quadro più articolato della situazione dell'area interessata dalle attività di ricerca, sono stati confrontati i flussi di cadmio e piombo determinati analiticamente con quelli calcolati nell'ambito dell'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) a partire dai dati di emissione in atmosfera delle principali sorgenti (Ilyin *et al.*, 2007).

Dalle figure 54 e 55 appare evidente che l'Italia nord-occidentale, in particolare l'area della pianura padana, è caratterizzata da elevati flussi di cadmio e piombo rispetto al resto dell'Italia.

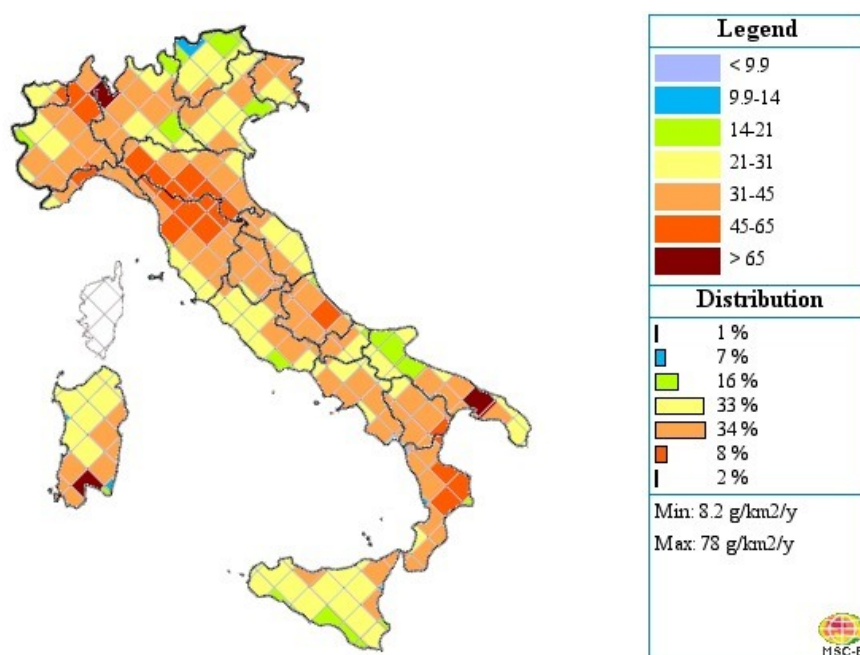


Fig. 54 Deposizioni a livello nazionale di cadmio calcolate dall'EMEP per l'anno 2005 (EMEP, 2007).

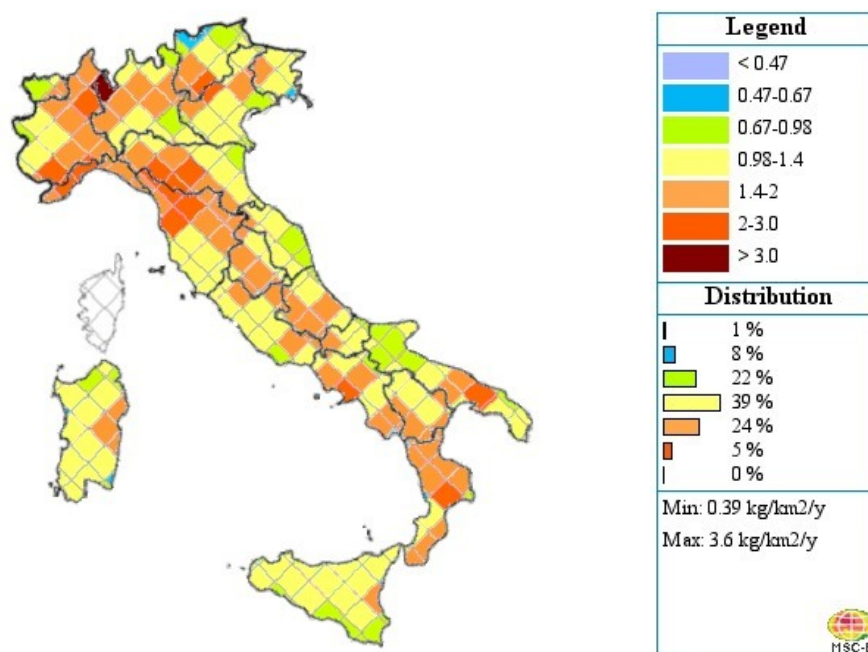


Fig. 55 Deposizioni a livello nazionale di piombo calcolate dall'EMEP per l'anno 2005 (EMEP, 2007).

In tabella 23 sono confrontati i flussi di deposizione *bulk* stimati sempre nell'ambito EMEP, nelle aree interessate dalla ricerca, con i valori medi per gli anni 2004-2007 ottenuti nelle indagini sperimentali. Come si può notare, i valori ottenuti per entrambe le stazioni di campionamento risultano inferiori, ma dello stesso ordine di grandezza rispetto a quelli calcolati dall'EMEP. Solo infatti il cadmio misurato sperimentalmente è maggiore del valore modellistico, e limitatamente alla stazione urbana di Verbania Pallanza. Le differenze sono più accentuate per quanto riguarda l'area alpina di Alpe Devero. Da sottolineare per quanto riguarda il piombo che i flussi sperimentali per l'area urbana di Verbania Pallanza, pari a  $0,5 \text{ kg km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , risultano molto più bassi se confrontati con i dati del 2004, dove si aveva un valore di  $1,23 \text{ kg km}^{-2} \text{ a}^{-1}$  (Ruschetta *et al.*, 2006); questa sensibile differenza è probabilmente imputabile alla eliminazione del piombo nelle benzine.



Tab. 23 Confronto flussi EMEP e sperimentali nelle aree studiate.

EMEP area alpina		EMEP area urbana	
<b>Cd</b> (g km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	<b>Pb</b> (kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	<b>Cd</b> (g km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	<b>Pb</b> (kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )
31 - 45	1,4 - 2	> 65	> 3
Alpe Devero		Verbania Pallanza	
28	0,3	87	0,5

### 6.3 *Cluster analysis* per i metalli pesanti: confronto fra particolato totale e frazione disciolta

La *cluster analysis* applicata alle due tipologie di campioni (Figg. 56 e 57) mostra la presenza di alcuni raggruppamenti di variabili, probabilmente riconducibili a fonti differenti.

In particolare, per i campioni *bulk* mineralizzati, si possono identificare due *cluster* ben separati (Fig. 56): uno comprende molti elementi all'interno del quale si ritrovano sia metalli di origine antropica, come cadmio e cromo, ben correlati fra loro, che metalli di origine crostale (stronzio, boro e bario); l'altro gruppo comprende solo alluminio e ferro chiaramente di origine terrigena.

Per quanto riguarda la *cluster analysis* applicata alla tipologia di campioni filtrati si osserva una alta correlazione tra cadmio e piombo, di origine prettamente antropica, derivanti da traffico veicolare, nonché combustione di olii. In entrambe le analisi lo zinco risulta slegato dalle altre variabili (Fig. 57). Questo metallo quando è associato al particolato atmosferico può derivare dalla frazione incombusta delle reazioni di combustione dei carburanti insieme a Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Hg; insieme a Fe, Cr, Cd, Pb, As, e Sb dipendono dal progressivo deterioramento delle componenti della struttura veicolare (Desboeufs *et al.*, 2005).

## Campioni mineralizzati - particolato totale

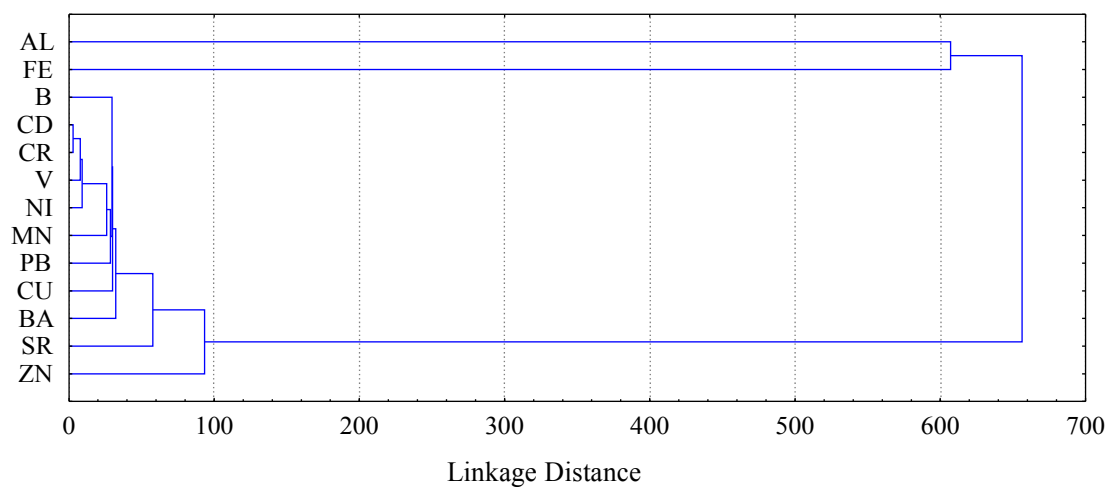


Fig. 56 *Cluster analysis* dei metalli presenti nei campioni mineralizzati contenenti il particolato totale.

## Campioni filtrati - disciolto

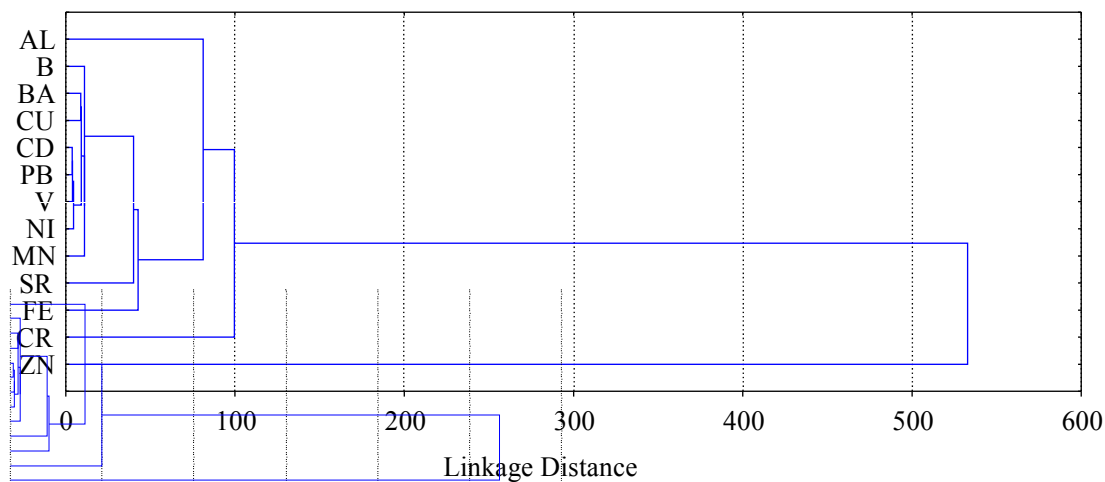


Fig. 57 *Cluster analysis* dei metalli presenti nei campioni filtrati (non mineralizzati) contenenti il disciolto.

#### 6.4 Analisi delle componenti principali e ipotesi sulle possibili origini degli apporti ai laghi

L'elaborazione dei dati contenuti in tabella 20 (Capitolo Risultati) per mezzo della PCA, ha prodotto una classificazione dei 32 laghi alpini in alcuni gruppi, contenenti unità con simili valori di frequenza, evidenziato in figura

58. La scelta di rappresentare i risultati attraverso la PCA piuttosto che utilizzare la *cluster analysis* è da riferirsi innanzitutto al numero delle aree a cui è stata applicata questa tecnica statistica. Infatti la PCA risulta più adatta se applicata ad un numero maggiore di oggetti (in questo caso 32 laghi alpini) per i quali non si vuole avere una perdita di significatività nel contenuto delle singole variabili. Inoltre la PCA ha presentato una migliore visualizzazione del set di dati a disposizione rispetto alla *cluster analysis*.

L'analisi è stata preceduta dall'eliminazione degli outliers da pretrattamento dei dati attraverso un “*autoscaling*” dei 12 “*loadings*” considerati, al fine di eliminare le disomogeneità legate agli ordini di grandezza delle unità di misura.

Il diagramma di figura 57 riporta le prime due componenti (First PCA axis e Second PCA axis), che spiegano rispettivamente il 19,3% ed il 17,4% della varianza presente nei dati.

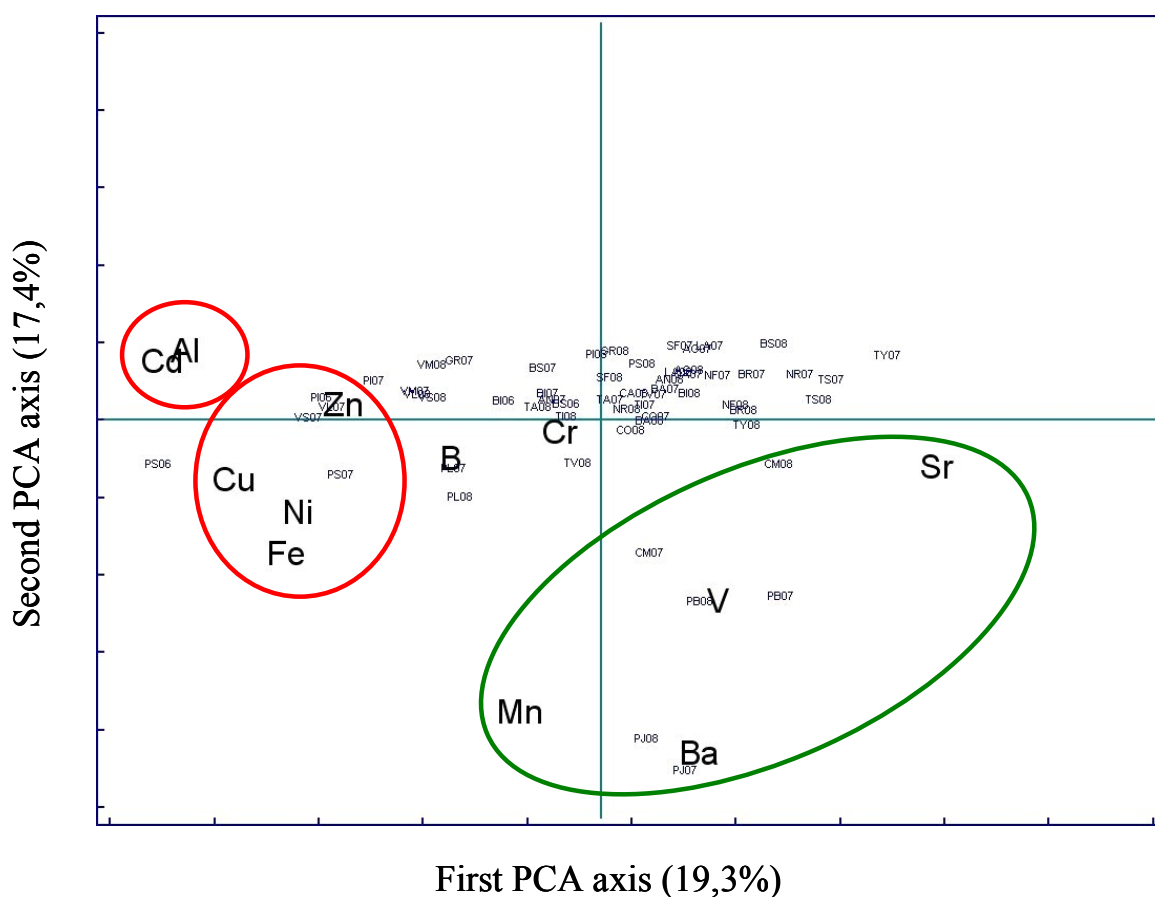


Fig. 58 PCA dei metalli e degli elementi in tracce dei 32 laghi alpini, previa autoscaling dei loadings (58 “scores”, 12 “loadings”).

La PCA ha permesso di individuare due gruppi abbastanza distinti attribuibili alle possibili diverse origini degli elementi in tracce considerati. Seppure molti di questi elementi siano prevalentemente di origine terrigena piuttosto che antropica è interessante notare come nel “*biplot*” la presenza del manganese, legato ai composti organici che vengono utilizzati come additivi nei combustibili (Crump, 2000, Egyed & Wood, 1996), risulta più affine agli elementi prettamente terrigeni (stronzio e bario). La spiegazione potrebbe derivare dalla tipica origine geologica delle Valli Ossolane, ed in particolare per le zone di Alpe Devero ed Alpe Veglia, caratterizzate da una grande varietà di rocce che formano la catena alpina, tra le quali [arseniati](#), [silicati](#) ricchi di [arsenico](#) nonché rocce di varia composizione cationica come ferro, [calcio](#), [magnesio](#) e manganese appunto (Owen, 2008).

Anche il vanadio, solitamente attribuibile a fonti antropiche (combustione), qui è legato agli elementi di origine terrigena. In particolare in corrispondenza del sito di campionamento affiorano calcescisti di origine mesozoica (Benazzo *et al.*, 2005) che tendono a frammentarsi facilmente e sono caratterizzati dalle più alte concentrazioni di vanadio.

Per quanto riguarda l’associazione di alluminio e cadmio, seppur quest’ultimo in basse concentrazioni vicine al limite di rilevabilità (LOD), la cui distribuzione sembra essere influenzata dalla presenza di complessi urbani e industriali, è stata verificata fin dalla metà degli anni ’90 sia sui rilievi alpini, sui Monti Tatra e nelle Highlands scozzesi (Kock *et al.*, 1995, Kopaček *et al.*, 2001).

Al fine di valutare le variazioni a lungo termine relative, ad esempio, alla chimica delle acque superficiali e ai cambiamenti e possibili effetti in relazione all’emissione di inquinanti in atmosfera, è fondamentale disporre di lunghe serie di dati.

Confrontando tre periodi di studio negli ultimi trent’anni (periodi 1980-1990; 1990-2000; 2000-2008) per i 32 laghi indagati, si nota un netto aumento dei valori di pH, principalmente legato ad una riduzione degli apporti acidi dall’atmosfera alle acque superficiali (Fig. 59). Si è passati dal 17% dei laghi con pH >6, negli anni ’80, al 3% negli anni ’00 (mentre negli anni ’90 era il 9%) (Tab.24).

Tab. 24 pH dei laghi alpini nei periodi 1980-1990; 1990-2000; 2000-2008.

	1980-1990	1990-2000	2000-2008
	pH	pH	pH
<b>Panelatte</b>	6,63	7,34	7,17
<b>Muino Inferiore</b>	6,05	6,46	n.d.
<b>Muino Superiore</b>	5,87	6,21	n.d.
<b>Matogno</b>	8,26	7,96	8,11
<b>Capezzone</b>	7,21	6,77	7,69
<b>Variola Superiore</b>	6,45	6,46	6,58
<b>Variola Medio</b>	6,64	6,39	6,60
<b>Variola Inferiore lungo</b>	6,38	6,31	6,50
<b>Andromia</b>	6,35	7,12	7,09
<b>Pian Boglio</b>	7,83	7,40	7,88
<b>Nero di Formazza</b>	7,81	7,56	7,82
<b>Superiore</b>	7,55	7,61	7,91
<b>Gelato</b>	5,40	6,10	6,27
<b>Ragozza</b>	7,08	7,05	7,43
<b>Agro</b>	6,89	6,95	7,09
<b>Talamone</b>	5,91	6,60	7,14
<b>Tre Vescovi</b>	6,40	6,78	7,21
<b>Laghetto</b>	6,29	6,84	7,50
<b>Cortese</b>	7,05	6,76	7,21
<b>Tillio</b>	7,35	6,94	7,73
<b>Plaida</b>	6,62	6,90	8,07
<b>Balma</b>	6,87	6,98	6,97
<b>Bianco del Rissulo</b>	7,32	7,03	7,65
<b>Nero del Rissuolo</b>	6,90	7,18	7,26
<b>Tailly Inferiore</b>	7,24	7,70	8,11
<b>Tailly Superiore</b>	7,23	7,88	8,27
<b>Grande</b>	5,86	5,76	6,00
<b>Sfondato</b>	5,58	5,64	5,97
<b>Pojala</b>	7,26	7,31	7,40
<b>Campo</b>	7,39	7,47	7,67
<b>Boden Inferiore</b>	7,97	7,91	8,1
<b>Boden Superiore</b>	7,79	7,84	8,0
<b>L. Paione Superiore</b>	5,34	5,80	6,21
<b>L. Paione Inferiore</b>	6,60	6,42	6,63
<b>L. Paione Medio</b>	6,51	6,50	n.d.

n.d.: non determinato

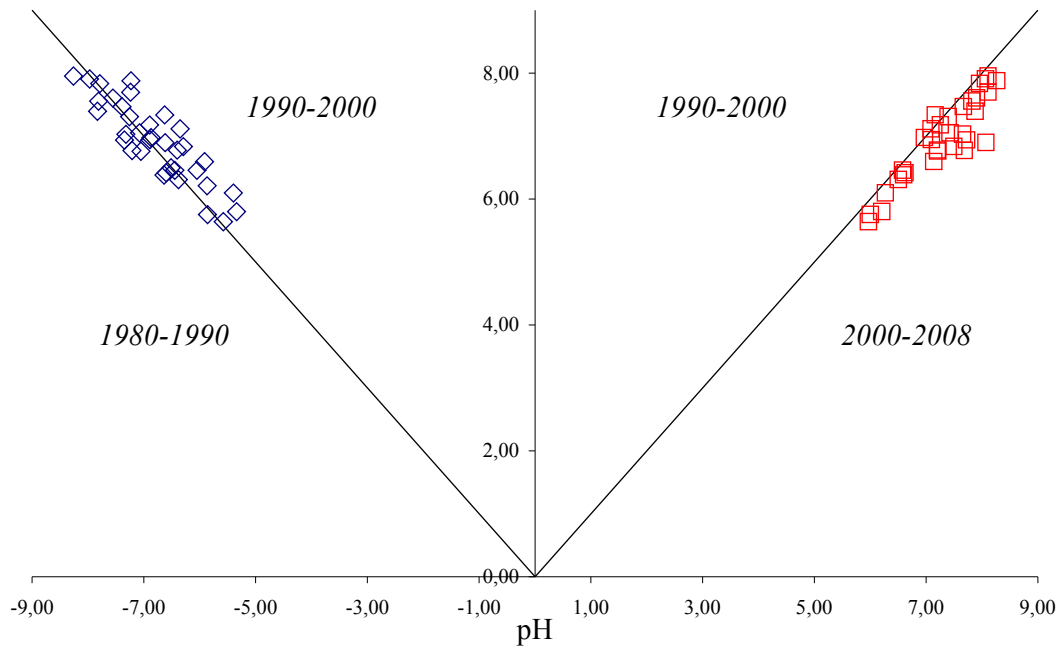
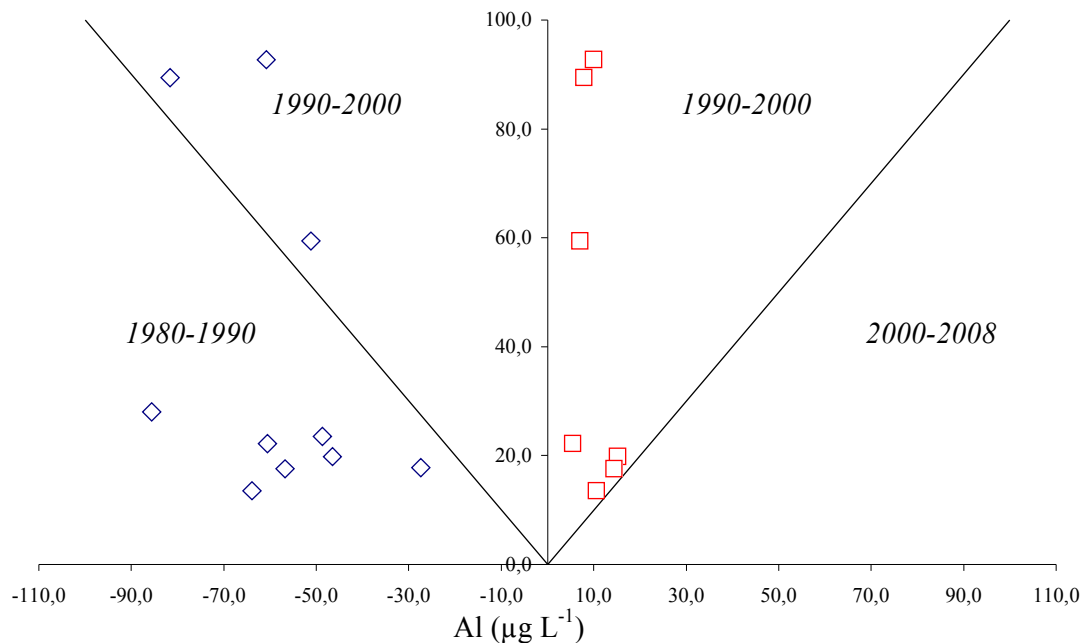


Fig. 59 Confronto delle variazioni temporali di pH nei laghi alpini studiati (n=32), in tre periodi di campionamento: anni '80, '90 e anni '00.

Le concentrazioni di alluminio nei tre periodi (1980-1990; 1990-2000; 2000-2008) sono confrontabili solo per il lago Paione Superiore, in quanto questa variabile veniva analizzata solo su questo bacino, da sempre lago di riferimento in della ricerca in alta quota. Come si può notare, sia dai valori di concentrazione (Tab. 25) che dalla rappresentazione grafica (Fig.60) nel corso dei decenni questa variabile in forma disciolta è nettamente diminuita nel bacino del lago.

Tab. 25 Concentrazioni di alluminio ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) nel lago Paione Superiore nei periodi 1980-1990; 1990-2000; 2000-2008.

Lago Paione Superiore					
1980-1990		1990-2000		2000-2008	
Data di campionamento	Al ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Data di campionamento	Al ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Data di campionamento	Al ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )
14-ago-84	46,49	4-feb-98	19,84	23-ago-05	15,20
25-ott-84	60,54	18-mar-98	22,22	15-nov-05	5,45
7-ago-85	60,81	6-mag-98	92,74	22-ago-06	10,00
25-set-85	51,19	9-giu-98	59,44	17-ott-06	7,00
23-ott-85	56,79	13-lug-98	17,58	28-ago-07	14,40
30-lug-86	81,64	26-lug-98	89,42	16-ott-07	7,90
14-ott-86	63,94	24-ago-98	13,54	20-ago-08	10,60
23-set-87	48,66	29-set-98	23,51		
2-nov-88	85,59	27-ott-98	28,00		
17-ott-89	27,38	17-dic-98	17,78		
		11-mag-99	15,92		
		21-lug-99	13,91		
		27-ott-99	26,49		
		22-set-00	14,65		
		3-ott-00	16,52		

Fig. 60 Confronto delle variazioni temporali di alluminio nei laghi alpini studiati ( $n=32$ ), in tre periodi di campionamento: anni '80, '90 e anni '00.

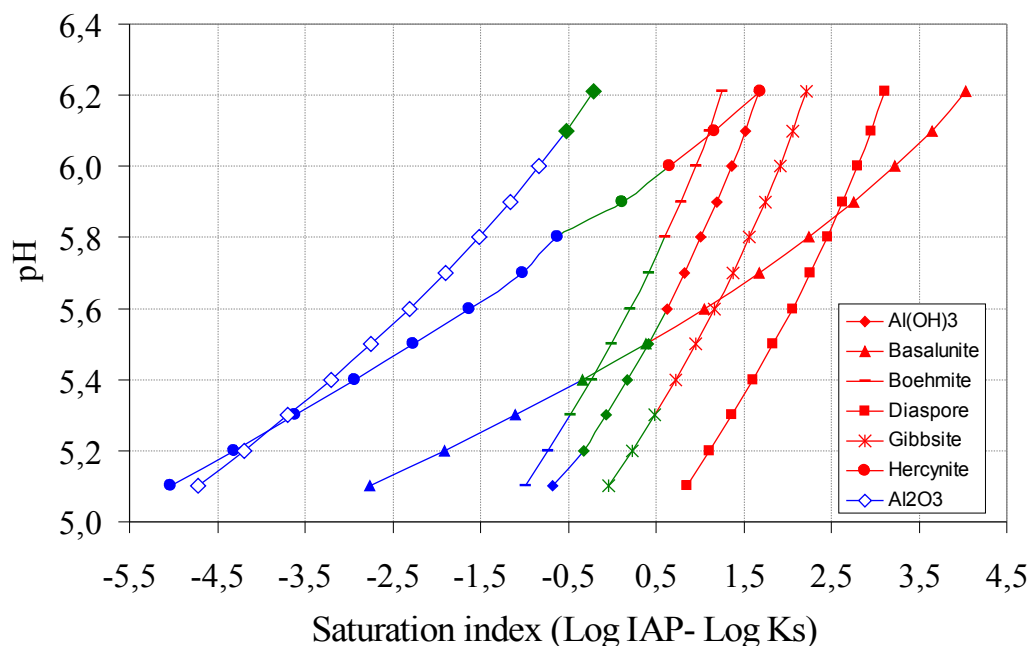
L'alluminio è presente naturalmente nell'acqua in concentrazioni molto basse, ma fenomeni di pioggia acida possono aumentare il processo di “*weathering*” del bacino imbrifero ed aumentare le concentrazioni a lago della forma disciolta di questo metallo (Marchini, 2005). In questa forma il metallo risulta tossico per i pesci, a valori di pH tra 5,0 e 5,5 in quanto influenza la permeabilità delle branchie, e ne danneggia le cellule superficiali (Baker & Schofield, 1981).

### 6.5 Speciazione dei metalli nelle acque lacustri

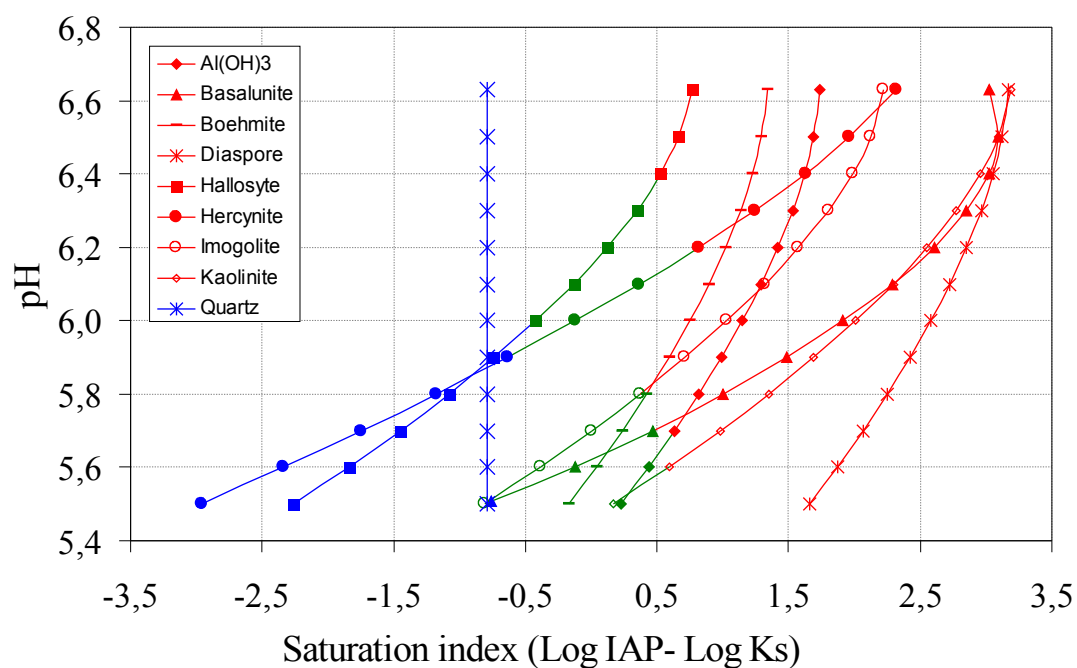
Per l'analisi della speciazione dei metalli è stato utilizzato il dataset relativo ai campionamenti effettuati nel periodo 2007-2008 nei laghi Paione Superiore ed Inferiore l'utilizzo del modello Visual MINTEQ e l'impiego dei dati di chimica unitamente a quelli dei metalli pesanti determinati, ha permesso di predire scenari di formazione e dissoluzione di elementi potenzialmente tossici per l'ecosistema alla variazione graduale di circa 1 unità di pH. In particolare, il modello MINTEQ ha permesso di calcolare dalle concentrazioni delle specie la distribuzione di massa, l'attività ma soprattutto l'indice di saturazione (SI) per un gran numero di specie nel sistema (Ellwood *et al.*, 2009).

I risultati, riportati nella figura 61A, per il Paione Superiore (il cui pH medio attuale è 6,21) mostrano come la diminuzione del pH porti alla potenziale forma disciolta di alcuni minerali di alluminio tra cui boemite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), ercinite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) tipico minerale delle valli Ossolane, e, in minima parte, anche di idrossido di alluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). In verde sono indicati i valori di saturation index (SI) compresi nell'intervallo  $\pm 0,5$  quando la soluzione è ad uno stato di potenziale equilibrio; in rosso si contraddistinguono i valori positivi che indicano una sovrassaturazione e la conseguente tendenza dell'elemento a precipitare sottoforma di minerale; ed infine i valori in blu indicano la presenza di un disciolto in soluzione.





#### A Lago Paione Superiore



#### B Lago Paione Inferiore

Fig.61 Indice di saturazione delle specie con potenziale di precipitazione in funzione del pH come predetto dal modello di speciazione Visual MINTEQ.

Per il Paione Inferiore (pH attuale 6,63) il modello, impostato con le stesse modalità dell'altro lago, prevede la transizione a fase disciolta anche in questo caso di ercinite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) e poi di allosite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ ), conosciuto anche come idrocaolinite, uno dei principali minerali delle argille e di conseguenza con alta tendenza a passare in soluzione con input di pH acidi (Gensemer and Playle, 1999) (Fig. 61B).

Applicando il MINTEQ ai dati sperimentali acquisiti in tre decenni si osservano le possibili speciazioni relative a questo metallo. Viene riportata la situazione per il lago Superiore (Tab.26). Nell’Inferiore non si hanno significative variazioni; il risultato potrebbe essere spiegato da una minore condizione di acidità delle acque nel corso degli anni passati, rispetto al lago Superiore.

Tab. 26 Valori di saturation index (SI) calcolati per il lago Paione Superiore in tre decenni.

Paione Superiore	Formula chimica	SI Anni’80	SI Anni’90	SI Anni’00
Alunite	$KAl(SO_4)_2$	-0,952	-0,377	-1,144
Ossido di alluminio	$Al_2O_3$	-1,979	-0,831	-0,214
Alluminio idrogeno solfato	$AlOHSO_4$	-2,001	-2,223	4,035
Allosite	$Al_2(SiO_2)_2$	-1,675	-0,524	-0,132

Già a partire dagli anni ’90 l’alluminio, che potrebbe speciare in alunite, tende a passare da uno stato sostanzialmente disciolto ad uno stato di equilibrio (SI = -0,377); nell’ultimo decennio la situazione, potenzialmente più a rischio per quanto riguarda la possibilità di avere lo ione alluminio libero in soluzione, risulta decisamente più bassa; quasi tutti i composti sono in uno stato di equilibrio (ossido di alluminio e allosite) o addirittura sottoforma di minerale come nel caso dell’alluminio idrogeno solfato (SI = 4,035). Questa situazione è pienamente confermata dai dati di chimica degli ultimi anni, che vedono una netta ripresa in termini di acidificazione, con il conseguente aumento in termini di pH e alcalinità (Mosello *et al.*, 1999, Rogora, 2004, Mosello *et al.*, 2009).

## 6.6 Confronto fra concentrazioni di metalli nelle acque e fattori di arricchimento nei sedimenti

I sedimenti lacustri sono stati a lungo utilizzati come archivio per effettuare ricostruzioni paleoclimatiche-paleoambientali con tecniche che si sono sempre più affinate negli ultimi 40 anni (Cohen, 2003). Le informazioni immagazzinate nei sedimenti possono quindi essere utilizzate per valutare la variabilità a breve e a lungo termine di molti fattori. In assenza di misure

dirette sulle acque nel passato, l'evoluzione storica delle concentrazioni di metalli può essere valutata attraverso tecniche paleolimnologiche o modelli dinamici, alla luce delle attuali conoscenze sul chimismo delle acque dei laghi alpini ed i presenti e futuri ipotizzabili apporti di inquinanti derivanti dall'attività antropica. In questo studio sono state esaminate le concentrazioni di diversi metalli (alluminio, arsenico, cadmio, cromo, ferro, manganese, piombo, rame, selenio e zinco) nelle acque di 13 laghi alpini<sup>(1)</sup> della Val d'Ossola, collocati al di sopra del limite degli alberi e campionati nell'estate del 2007 e del 2008.

E' stata esaminata in particolare la tendenza temporale dei singoli metalli negli ultimi dieci anni e, confrontati con i fattori di arricchimento crostale calcolati per le carote prelevate (Camarero *et al.*, 2009).

Questo tipo di confronto è necessario per poter determinare la diversa origine dei metalli e degli elementi in tracce. Non va dimenticato infatti che molti di questi elementi possono avere anche origine naturale, legata alle caratteristiche dei singoli bacini imbriferi. Quindi, risulta più appropriato confrontare i dati di metalli disciolti nelle acque dei 13 laghi studiati (per i quali erano disponibili anche i dati paleo limnologici) con i fattori di arricchimento per i metalli nei sedimenti, calcolati come quoziente tra le concentrazioni rilevate nelle sezioni di carote che coprono l'intervallo di tempo che va dall'epoca pre-industriale fino ai primi anni 2000.

I grafici in figura 62 mostrano il fattore di arricchimento per i metalli nei sedimenti e le concentrazioni degli stessi elementi in soluzione, nei 13 laghi per i quali erano disponibili le carote che coprono l'intervallo di tempo che va dall'epoca pre-industriale fino ai primi anni 2000.

(1) Lago Grande, Sfondato, Campo, Paione Inferiore e Superiore, Capezzone, Variola Superiore e Medio, Pojala, Boden Superiore e Inferiore, Matogno e Panelatte.

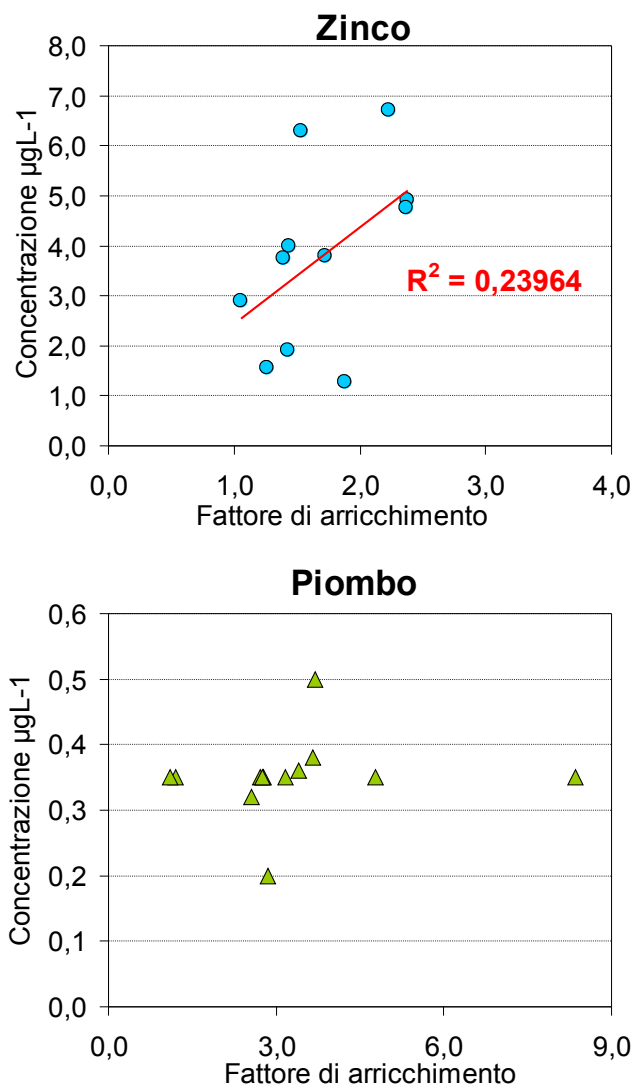


Fig. 62 Confronto fra concentrazioni di metalli ( $\mu\text{g/L}^{-1}$ ) contro fattori di arricchimento nelle carote di sedimento.

Risulta una correlazione, modesta ma significativa, per lo zinco ma non per il piombo. L'arricchimento osservato per lo zinco trova conferma nel recente aumento di concentrazioni riscontrate nell'ambiente a causa di un maggiore utilizzo a livello industriale di questo metallo (estrazione, combustione di carbone e rifiuti e lavorazione dell'acciaio). Le fonti secondarie principali sono alcuni fertilizzanti e pesticidi, nonché il traffico veicolare (UNEP, [www.unep.org](http://www.unep.org)). Nel caso del piombo, la mancata correlazione può essere facilmente spiegata con la presenza nel sedimento (anni '90) di questo metallo depositato prima della drastica riduzione nelle emissioni, dovuta al divieto dell'uso del Pb tetraetile come additivo nelle benzine.

Il grado di contaminazione, indicato generalmente dai fattori di arricchimento viene confermato anche dai coefficienti di correlazione calcolati per le coppie di elementi in tracce presenti nei sedimenti di fondo e nei sedimenti superficiali (Tabb. 27 e 28).

Le correlazioni tra le concentrazioni di campioni in età pre-industriale sono abbastanza basse, ad eccezione di Cd-Pb-Zn, ( $r_{(Cd-Pb)} = 0,80$ ,  $r_{(Cd-Zn)} = 0,87$ ), suggerendo una possibile distribuzione di questi metalli legata alle caratteristiche geologiche dei bacini imbriferi (Camarero, 2003). All'opposto, le correlazioni per i sedimenti più superficiali, attribuibili a periodi più recenti, risultano più alte, spiegando così un sostanziale input di origine comune per più elementi, molto probabilmente legato ad una contaminazione di origine atmosferica, attraverso la deposizione di polveri o fenomeni di precipitazione.

Tab. 27 Coefficienti di correlazione (  $r$  ) tra le concentrazioni di campioni di età pre-industriale (*sedimenti di fondo-bottom*).

	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cu	As
<i>Sedimenti di fondo</i>							
Al			0,70	0,69			0,67
Fe						0,65	0,70
Mn							
Pb				0,41	0,80		
Zn					0,87		
Cd							
Cu							0,66

Sono indicati solo  $r \geq 0,50$

Tab. 28 Coefficienti di correlazione (  $r$  ) tra le concentrazioni di campioni di età contemporanea (*sedimenti superficiali-top*).

	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cu	As
<i>Sedimenti superficiali</i>							
Al	0,58		0,69				
Fe			0,52				0,87
Mn							0,79
Pb				0,91	0,88		
Zn						0,83	0,56
Cd							
Cu							0,68

Sono indicati solo  $r \geq 0,50$

## 7. CONCLUSIONI E SUGGERIMENTI PER LAVORI FUTURI

Il presente lavoro di tesi di dottorato ha considerato lo studio di aree alpine e subalpine del Verbano e della Val d'Ossola, diversamente esposte all'impatto antropico, e si è posto l'obiettivo di valutare, sia dal punto di vista chimico che ecologico i rischi ambientali derivanti dalla deposizione dall'atmosfera di macro e microinquinanti. A tal fine sono stati presi in considerazione sia ecosistemi acquatici d'alta quota che stazioni di deposizione atmosferica, scelti sia per la loro collocazione geografica (secondo un gradiente di esposizione all'impatto antropico), sia per l'esistenza di serie storiche di dati chimici rilevati nel passato.

La scelta di studiare diversi laghi alpini è legata alla caratteristica tipica di questi ecosistemi, da sempre considerati "laboratori naturali" per verificare teorie ecologiche (Mosello *et al.*, 1999) in quanto lontani dalle principali fonti di inquinamento, nonché indicatori ecosistemici atti all'indagine sui cambiamenti climatici (Rogora *et al.*, 2003). La ricerca ha preso in esame anche la chimica delle deposizioni atmosferiche in tre stazioni scelte sempre con lo stesso criterio, in base alla diversa esposizione a fonti antropiche più o meno accentuate: Alpe Devero, area alpina in Val d'Ossola a 1400 m s.l.m., Verbania Pallanza situata in un centro urbano e Bellinzago, area di pianura situata nella Riserva Speciale del Parco del Ticino, ma in vicinanza di numerosi centri antropizzati, per la tipologia *bulk* a cielo aperto e *wet only*.

Sono stati confrontati i flussi di cadmio e piombo, ottenuti dai dati sperimentali, con quelli stimati dall'EMEP (Programma Europeo di Monitoraggio sul trasporto a lungo raggio degli inquinanti atmosferici) a partire dalle emissioni e dalle precipitazioni. Dal confronto è emerso un quadro non particolarmente negativo, in cui i valori ottenuti sono tendenzialmente in linea con quelli calcolati dall'EMEP. Il carico effettivo di piombo tuttavia risulta stranamente più alto rispetto a quello che ci si potrebbe attendere nell'area alpina di Devero, seppure entro i limiti del carico critico. E' quindi ipotizzabile un trasporto a lunga distanza di questo metallo dalla fonte di emissione ed una minor capacità di smaltire i carichi inquinanti in questione.

La scarsità di dati ancor oggi presenti per quanto concerne la distribuzione di molti metalli nell'ambiente, riflette essenzialmente le difficoltà analitiche legate alla natura delle variabili anche in relazione alle bassissime concentrazioni in gioco. Rimane da approfondire il ruolo ambientale che questi elementi possono svolgere, ed individuare successivamente i valori di carico critico per valutare in modo migliore eventuali effetti dannosi sull'ecosistema e sull'uomo.

A tal proposito l'analisi statistica, applicata alle tre stazioni di deposizione atmosferica, per la tipologia *wet only*, ha permesso di rilevare le correlazioni tra elementi chiaramente di origine antropica, quali cadmio, manganese palladio, rodio, piombo e fosfati. Così pure ben correlati sono risultati gli elementi più prettamente di origine terrigena, legati a fenomeni di dilavamento, quali ad esempio alluminio, boro, bario, ferro e stronzio.

E' importante sottolineare che quando si considera il trasferimento di metalli dall'atmosfera al sistema suolo questo fenomeno risulterà ininterrotto nel tempo e può portare a negativi effetti di accumulo a lungo termine. Questo fattore di stress influisce inoltre pesantemente su tutti i processi che avvengono a livello del suolo, dove i metalli possono agire sulla produttività della vegetazione influenzando direttamente sui processi di fissazione dei nutrienti necessari ad una corretta crescita vegetativa (Vansonsveld, 1994).

Sebbene nel corso degli anni le emissioni, sia a livello nazionale che internazionale, siano state ridotte, grazie ad una maggiore consapevolezza e ampia applicazione delle normative, tuttavia non bisogna rallentare l'attività di studio degli inquinanti atmosferici trasportati a distanza e ricaduti attraverso le deposizioni e dei loro effetti su questi ambienti remoti.

Un altro aspetto importante considerato è stato quello di iniziare a considerare la deposizione secca e non solo la frazione umida; infatti il particolato atmosferico risulta essere la maggior fonte di metalli in tracce in atmosfera con una forte dipendenza dalle dimensioni del particolato stesso (Rojas *et.al.*, 1993)

Metalli come arsenico, cromo, cadmio e manganese, e in misura meno evidente il piombo, risultano essere almeno del 30-80% più concentrati rispetto ai valori rilevati nella sola frazione umida.

Questi aspetti hanno evidenziato alcune necessità di ricerche future, relative alla speciazione dei metalli nelle deposizioni ed alla necessità di stimare al meglio i carichi totali che realmente raggiungono l'ecosistema suolo-acqua.

Per quanto riguarda invece la parte di ricerca sulle acque superficiali d'alta quota, si può affermare che ad oggi la maggior parte di questi laghi sono in una fase di recupero dall'acidificazione, anche se continuano ad essere interessati dalla deposizione di inquinanti dall'atmosfera, in particolare metalli pesanti e composti organici di sintesi. Questo apporto di metalli è confermato anche da altri studi di settore più approfonditi (Marchetto *et al.*, 1998; Rogora *et al.*, 2001).

E' necessario considerare che a fronte di una diminuzione delle concentrazioni di  $\text{SO}_4$  nelle deposizioni atmosferiche e nelle acque superficiali, il nitrato, le cui deposizioni non sono sostanzialmente variate negli ultimi 15-20 anni (Evans *et al.*, 2001; Rogora *et al.*, 2001), assume sempre maggior importanza come anione acidificante. Anche l'ammonio riveste un ruolo fondamentale nei processi di acidificazione, in quanto si ossida rapidamente a  $\text{NO}_3$  producendo acidità (Schuurkes e Mosello, 1988).

Questa tendenza è ipotizzata anche dall'applicazione del modello MAGIC ai laghi interessati dalla presente ricerca (Rogora *et al.*, 2003).

Attraverso l'applicazione dell'analisi delle componenti principali sui dati di metalli nei laghi alpini si è poi cercato di individuare possibili raggruppamenti che spiegassero l'origine di questi elementi; si sono evidenziati due gruppi abbastanza distinti, uno relativo all'origine antropica (cadmio, zinco, ferro, rame, nichel e probabilmente anche una parte di alluminio) e l'altro a quella terrigena (stronzio e bario); quest'ultima per la maggior parte riconducibile sia a fenomeni ben conosciuti di dilavamento del bacino imbrifero e sia a possibili apporti atmosferici.

In questo tipo di analisi è comunque fondamentale avere un quadro completo dell'area di studio al fine di poter giustificare alcuni risultati quali ad esempio una forte correlazione del manganese, metallo solitamente considerato più antropico, con gli elementi terrigeni. Nel caso in questione, la plausibile spiegazione potrebbe derivare dalla tipica origine geologica delle Valli Ossolane, ed in particolare per le zone di Alpe Devero ed Alpe Veglia,



caratterizzate da una grande varietà di rocce che formano la catena alpina, tra cui quelle contenenti manganese, appunto (Owen, 2008).

Tale approccio presenta quindi delle difficoltà, legate sia alla bivalente origine di alcuni metalli, sia ai fenomeni di inquinamento quale risultato di complesse competizioni tra fattori che portano ad un accumulo degli inquinanti ed altri che invece determinano la loro rimozione o la loro speciazione.

Da qui il tentativo di applicare un modello di speciazione per le acque superficiali, come il Visual MINTEQ alla serie di dati a disposizione, ipotizzando una leggera e possibile controtendenza rispetto al trend positivo dei valori di pH, che ha permesso di valutare il rischio di portare in soluzione composti altamente tossici per gli organismi acquatici. Questi composti, che in condizioni di buona qualità dei parametri chimici delle acque non sarebbero disponibili, potenzialmente possono esplicare la loro tossicità ad una minima variazione di pH. E' da sottolineare comunque la consapevolezza dei limiti della sola interpretazione modellistica della speciazione chimica dei metalli nei campioni acquosi. Infatti, se è ormai ampiamente riconosciuto che la speciazione non è in grado di prevedere con sicurezza l'effettiva biodisponibilità degli elementi studiati (Jørgensen. & Bendoricchio, 2001) non bisogna dimenticare che l'approccio modellistico consente di riassumere le diverse conoscenze a disposizione in modo quantitativo consentendo la costruzione di uno scenario quantomeno possibile (Cristensen *et al.*, 2000).

E' evidente che in futuro sarà necessario continuare ed approfondire ulteriormente le indagini in questo settore per seguire l'evoluzione a medio e lungo termine degli inquinanti fino ad oggi studiati, per valutarne gli effetti ambientali e anche per ipotizzare le possibili conseguenze rispetto a scenari di cambiamenti climatici in ambiente alpino.

## 8. BIBLIOGRAFIA

### 8.1 Stato dell'arte

- Adriano, D.C. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer Press, Berlin Heidelberg, New York: 533 pp.
- Baker, J. P. & C. L. Schofield. 1981. Aluminum toxicity to fish in acidic waters. *Water, Air, & Soil Pollution*. 18 (1-3): 289-309.
- Barbosa, A. E. & T. Hvitved-Jacobsen. 1999. Highway Runoff and Potential for Removal of Heavy Metals in an Infiltration Pond in Portugal, The 6th International Highway and Urban Pollution Symposium, 18-21 Maio, Baveno, Italia, Midlessex University and University of Birmingham. *The Science of the Total Environment*, Vol. 235 (1-3): 151-159.
- Bates, B.C., Z.W. Kundzewicz, S. Wu & J.P. Palutikof. 2008. *Climate Change and Water*. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, 210 pp.
- Benazzo, E., H. Bendea, F. Diotri, J.P. Fosson, A. Manzino, M. Pesenti, G. Fiorentin, M. Roggero, C. Troisi & M. Vagliasindi. 2005. Realizzazione della rete geodetica GAIN in Piemonte e Valle d'Aosta. IX Conferenza ASITA, Vol. 1: 309-314.
- Bowen, H. J. M. 1979. *Environmental Chemistry of Elements*. Academic Press: 333 pp.
- Brännvall, M.L., R. Bindler, O. Emteryd & I. Renberg. Four thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, Vol. 25 (4): 421-435.
- [Burton, G.A.](#), R. [Pitt](#) & S. [Clark](#). 2000. The Role of Traditional and Novel Toxicity Test Methods in Assessing Stormwater and Sediment Contamination, Critical review in *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, 4: 413-447.
- Canepari, S., M. Astolfi, E. Cardarelli, S. Ghigni & M. Marzo. 2006. Chemical fractionation of elements in airborne particulate matter: primari results on PM10 and PM2.5 samples in the Lazio region (Central Italy). *Annali di chimica*, 12 pp.
- Cenci R. M., G. M. Beone, D. Berami, P. Nappi, R. Barberis, A. Besozzi & L. Musmeci. 2003. Utilizzo di muschi e suoli per valutare le deposizioni atmosferiche di elementi in tracce nella Regione Piemonte. *Biologi Italiani* 1: 61-72.
- Cinnirella S. & N. Pirrone. 2006. Spatial and temporal distributions of mercury emissions from forest fires in Mediterranean region and Russian federation. *Atm. Environ.* 40: 7346-7361.
- Christensen, V., C.J. Walters and D. Pauly. 2000. *Ecopath with Ecosim: a user's guide*. Fisheries Centre, UBC, Vancouver, and International Center for Living Aquatic Resources Management, Penang.: 131 pp.
- Cohen A. S. 2003. *Paleolimnology: the history and evolution of lake systems*. Oxford, University Press: 453 pp.
- Devlaeminck, R., A. De Schrijver and M. Hermy. 2005. Variation in throughfall deposition across a deciduous beech (*Fagus sylvatica* L.) forest edge in Flanders. *Science of the Total Environment*, 337: 241-252.

- Elwood, N.T.W., P. Albertano, R. Galvez, R. Funiciello & R. Mosello. 2009. Water chemistry and trophic evaluation of Lake Albano (Central Italy): a four year water monitoring study. *J. Limnol.*, 68(2): 288-303.
- Fjellheim, A., A. Boggero, G.A. Halvorsen, A.M. Nocentini, M. Rieradevall, G.G. Raddum & Ø.nA .Schnell. 2000. Distribution of benthic invertebrates in relation to environmental factors. A study of European remote alpine lake ecosystems. *Verhandlugen der Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie*, 27: 484-488.
- Jørgensen, S.E. & G. Bendoricchio. 2001. *Fundamentals of ecological modelling*. Third edition. Elsevier Science B.V.: 523 pp.
- Galvez-Cloutier, R., S. Ize & S. Arsenault. 2002. La Contamination des Lacs: manifestations et moyens de lutte contre l'eutrophisation. *Vecteur Environnement*, 35: 18-38.
- Gensemer R.W. & R.C. Playle. 1999. The bioavailability and toxicity of aluminium in aquatic environments. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29: 315-450.
- Harriman, R & B.R.S. Morrison. 1992. Ecology of streams draining forested and non-forested catchments in an area of central Scotland subject to acid precipitation. *Hydrobiologia*, 88: 251-263.
- ICP Waters Report 67/2002. *Proceedings from the Workshop on Heavy Metals (Pb, Cd and Hg) in Surface Water*. NIVA, Oslo 2002: 57 pp.
- Marchetto, A., R. Mosello, G.A. Tartari, O. Tornimbeni, J. Derome, K. Derome, P. Sorsa, N. König, N. Clarke, E. Ulriche & A. Kowalskaf. 2009. Influence of QA/QC procedures on non sampling error in deposition monitoring in forests. *J. Environ. Monitor.*, 11: 745 - 750.
- Marchionni, M., A. Benedetti, C. Riccardi, M. Villarini. 2000. Model for the study of the impact of atmospheric heavy metals on soil microbial biomass. *Annali di chimica*, 90.
- Michael Davis, J., A.M. Jarabek, D. T. Mage & J. A. Graham. 1998. Manganese Tricarbonyl (MMT) of Methylcyclopentadienyl. *Risk Analysis*, Vol. 18, ( 1): 57-70.
- Morabito G., A. Boggero, M. Rogora, G.A. Tartari, O. Tornimbeni, R. Mosello, R.L. Bozelli & M. Manca. 2008. High altitude limnology in Aosta Valley: Lake Combal. *Rev Valdôtaine Hist. Nat.*, 61/62: 307-322.
- Mosello, R., M. Rogora & O. Tornimbeni. 2009. Settembre 2007-Ottobre 2008: *Partecipazione italiana al Programma di cooperazione internazionale per la valutazione ed il monitoraggio degli effetti dell'acidificazione di fiumi e laghi (ICP Waters)*. Report CNR-ISE Convenzione tra CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi e Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Direzione per la Protezione Internazionale dell'Ambiente.
- Nilsson, J. & P. Grennfelt. 1988. *Critical loads for sulphur and nitrogen*. Report from a workshop held at Skokloster, Sweden, 19-24 March 1988. Nordic Council of Ministes.
- Posch, M., U.Eggenberger, D. Kurz, B. Rihm. 2007. Critical loads of acidity for Alpine lakes. A weathering rate calculation model and the generalized First-order Acidity Balance (FAB) model applied to Alpine lake catchments. *Environmental studies* no. 0709. Federal Office for the Environment, Berne: 69 pp.

- Pirrone N. & K. R. Mahaffey. 2005. *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales. Atmospheric Processes and human exposure around the world*. Publishers, New York, NY, USA: 744 pp.
- Renberg, I, M.L. Bränvall, R. Bindler, O. Emteryd. 2000. Atmospheric lead pollution during four millennia (2000 BC to 2000 AD) in Sweden. *Ambio*, Vol 29(3): 150-156.
- Rogora, M., A. Marchetto & R. Mosello. 2001. Trends in the chemistry of atmospheric deposition and surface waters in the Lago Maggiore watershed. *Hydrol. Earth System Sci.* 5: 379-390.
- Rogora M., Guilizzoni P., Lami A., Marchetto A., Mosello R. 2007. *Gli effetti del riscaldamento climatico sulla chimica delle acque in ambiente alpino*. In: Carli, B., G. Cavarretta, M. Colacino e S. Fuzzi (A cura di). *Clima e cambiamenti climatici. Le attività di ricerca del CNR. Consiglio Nazionale delle Ricerche*, Roma: 593-596.
- Ross, S.M. 1994. *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. Wiley & Sons, Chichester: 469 pp.
- Schremmer, D., D. Schmidt & M. Kaupenjohann. 1999. *Effect of acidification by fertiliser application on heavy metal mobility: uptake by willow and leaching*. 5 Int. Conf on the Geochemistry of Trace Elements, Eds. Wenzel W.W. *et al.*: 524-527.
- Sprovieri, F., N. Pirrone, M.S. Landis & R.K. Stevens. 2005. Atmospheric mercury behaviour at different altitudes at Ny Alesund during Spring 2003. *Atm. Environ.* 39: 7646-7656.
- Stella, E. 1931. Intorno ad alcuni laghi alpini del Trentino, dell'Ampezzano e dell'Alto Adige. *Mem. Mus. St. nat. Ven. Trident.*, 1: 45-66.
- Stoddard, J.L. 1994. Long-Term Changes in Watershed Retention of Nitrogen. Its Auses and Aquaic Consequences. In *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. ACS Advances in Chemistry Series. No. 237. American Chemical Society.
- Tong, S., Y. E. von Schirnding; T. Prapamonto. 2000. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bull World Health Organ.*, Vol.78 (9):1068-1077.
- Tonolli, V. 1947. Gli alti laghi della Val Bognaco. Parte I. *Mem. Ist. ital. Idrobiol.*, 3: 187-269.
- United Nations Environment Programme (UNEP)-[www.unep.org/](http://www.unep.org/)
- Vansongsveld, J. & H. Clijsters. 1994. *Toxic effect of metals. Plants and the chemical elements*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 149: 77pp.
- Walker, W.J., R.P. McNutt & C.A.K. Maslanka. 1999. The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic river: sources and chemical characteristics. *Chemosphere*, Vol. 38, 2: 363-311.

## 8.2 Laghi d'alta quota

- Battarbee, R.W. 2005. Mountain lakes, pristine or polluted?. *Limnetica*, 24, (1-2): 1-8.
- Battarbee, R.W., R. Thompson, J. Catalan, J.-A. Grytnes & H.J.B. Birks. 2002. Climate variability and ecosystem dynamics of remote alpine and arctic lakes: the MOLAR project. *J. Paleolimnol.*, 28: 1-6.
- Beine, H.J., M. Engardt, D.A. Jaffe, Ø. Hov, K. Holmen & F. Stordal. 1996. Measurements of NOx and aerosol particles at the Ny-Alesund

- Zeppelin mountain station on Svalbard; influence of regional and local pollution sources. *Atmos. Environ.*, 30: 531-546.
- Camarero, L. 2003. Spreading of trace metals and metalloids pollution in lake sediments over the Pyrenees. *Journal de Physique IV*, 107: 249-253.
- Camarero, L., I. Botev, G. Muri, R. Psenner, N. Rose & E. Stuchlik. 2009. Trace elements in alpine and arctic lake sediments as a record of diffuse atmospheric contamination across Europe. *Freshwater Biology*. 54 (12): 2518-2532.
- Federal Office for the Environment FOEN, 2007. *Critical Loads of Acidity for Alpine Lakes*: 69 pp.
- Guilizzoni, P., A. Marchetto, A. Lami, N.G. Cameron, P.G. Appleby, N.L. Rose, Ø.A. Schnell, C.A. Belis, A. Giorgis & L. Guzzi. 1996. The environmental history of a mountain lake (Lago Paione Superiore, Central Alps, Italy) for the last c. 100 years: a multidisciplinary, palaeolimnological study. *Journal of Paleolimnology*, 3 (15): 245-264.
- Kock, G., R. Hofer and S. Wogarth. 1995. Accumulation of trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn) in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) from oligotrophic Alpine lakes: relation to alkalinity. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 52: 2367-2376.
- Kopaček, J., K.U. Ulrich, J. Hejzlar, J. Borovec, and E. Stuchlik. 2001. Natural inactivation of phosphorus by aluminum in atmospherically acidified water bodies. *Water Res.* 35: 3783-3790.
- ICP Waters Report 67/2002. Proceedings from the Workshop on Heavy Metals (Pb, Cd and Hg) in Surface Water. NIVA, Oslo 2002: 57 pp.
- Lami, A., A. Korhola & N. Cameron. 2000. Paleolimnology and eco system dynamics at remote European alpine lakes (Mountain Lakes Research programme, MOLAR). *J. Limnol.*, 59 (Suppl.1): 119 pp.
- Marchini, S. 2005. Ecotossicologia e qualità delle acque. *Ann Ist Super Sanità* 2005: 41 (3):371-379.
- Mosello, R., B.M. Wathne, A. Boggero & A. Marchetto. 1995. Research on remote mountain lakes: the AL:PE projects. *Annali di Chimica*, 85: 395-405.
- Mosello, R., A. Marchetto, A. Boggero, M.C. Brizzio, G. A. Tartari & M. Rogora. 1999. Pluriannual evolution of the hydrochemistry of two Alpine lakes (Lake Paione Inferiore and Lake Paione Superiore, Ossola Valley) in relation to atmospheric loads. *J. Limnol.*, 58 (1): 42 – 48.
- Owen, J. P. 2008. Geochemistry of lamprophyres from the Western Alps, Italy: implications for the origin of an enriched isotopic component in the Italian mantle. *Mineralogy and Petrology* 155:341-362.
- Pedrozo, F.L. & S.N. Chillrud. 1998. Relative water fluxes and silicate weathering from the tributaries of a small glaciated watershed from the tributaries of a small glaciated watershed in the Southern Patagonian Andes (Upper manso watershed, Argentina). *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 26: 935-939.
- Rogora, M., R. Mosello & S. Arisci. 2003. The effect of climate warming on the hydrochemistry of alpine lakes. *Water Air Soil Poll.*, 148: 347-361.
- Rogora, M., A. Marchetto & R. Mosello. 2003. Modelling the effects of the deposition of acidity and nitrogen on selected lakes and streams in Central Alps (Italy). *Hydrol. Earth System Sci.* 7: 540-551.

- Rogora, M., Arisci S., Mosello R., 2004. Recent trends of temperature and precipitation in alpine and subalpine areas in North Western Italy. *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, 27: 151-158.
- Rogora, M. 2004. Acidification and recovery at mountain lakes in Central Alps assessed by the MAGIC model. *J.Limnol.*, 63 (1): 133-142.
- Schindler, D.W. 2001. The cumulative effects of climate warming and other human stresses on Canadian freshwaters in the new millennium. *Canadian Journal Fisheries and Aquatic Sciences*, 58: 18-29.
- Shotyk, W., D. Weiss, Appleby, A.K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J.D. Kramers, S. Reese & W.O. Van der Knaap. 1998. History of atmospheric lead deposition since 12.370 <sup>14</sup>C BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281: 1635-1640
- Skjelkvåle, B.L., J. Mannio, A.Wilander & T.Andersen. 2001. Recovery from acidification of lakes in Finland, Norway and Sweden. *Hydrology and Earth System Sciences*, 5: 273-541.
- Tartari, G.A., G. Tartari & R. Mosello. 1998. Water chemistry of high altitude lakes in the Khumbu and Imja Kola valleys (Nepalese Himalayas). In: Lami, A. & G. Giussani (Eds), *Limnology of high altitude lakes in the Mt Everest Region (Nepal)*. *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 57: 51-71.
- Ufficio Protezione Aria SPAAS Annual Report 2005-2006: *Results from participation of Switzerland to the International Cooperative Monitorino on Assessment and Monitorino of Acidification of Rivers and Lakes* (ICP Waters): 43 pp.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency). 1988. *Ambient Water Quality Criteria for Aluminum-1988*. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA.440/5-86-008, Washington, DC.
- Wögrath, S. & R. Psenner. 1995. Seasonal, annual and long-term variability in the water chemistry of a remote high mountain lake: acid rain versus natural change. *Water Air Soil Poll.*, 85: 359-364.
- Zobrist, J. & J.J. Drever. 1990. *Weathering processes in Alpine watersheds sensitive to acidification*. Proceedings of the EEC Workshop "Acidification processes in remote mountain lakes", Pallanza, 20-22 June 1989. Air Pollution Research Report, 20: 161-179.

### 8.3 Deposizioni atmosferiche

- Allavena, S., R. Isopi, B. Petriccione & E. Pompei. 2001. *Programma Nazionale Integrato per il Controllo degli Ecosistemi Forestali. Secondo Rapporto-2000*. Ministero per le Politiche Agricole e Forestali, D.G. Risorse Forestali, Montane ed Idriche, Roma: 167 pp.
- Amoriello, T., S. Arisci, A. Costantini & R. Mosello. 2005. Relazioni tra la chimica delle deposizioni atmosferiche ed i parametri meteorologici: un'analisi multivariata sui risultati di un'area forestale in Calabria. *Atti XV Congresso della Società Italiana di Ecologia*, Torino 12-14 settembre 2005.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thevenot, D.R. & J.L. Colin. 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.* 308: 247-256.
- Balestrini, R., L. Galli, G.Tartari. 2000. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy. *Atm. Env.* 34: 1455-1470.

- Bonanni, P., S. Brini, A. Buffoni, G. Stella & G. Vialetto. 2000. *Acidificazione ed eutrofizzazione da esposizioni atmosferiche*. Atti della II Conferenza Nazionale SINAnet.
- Croisé, L., E. Ulrich, P. Duplant & O. Jaquet. 2005. Two independent methods for mapping bulk deposition in France. *Atmosph. Environ.*, 39: 3923-3941.
- Davis, P.A., M. Shokouhin & S. Ni. 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources, *Chemosphere*, 44: 997-1009.
- Desboeufs, K.V., A. Sofikitis, R. Losno, J.L. Colin & P. Ausset. 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere*, 58: 195-203.
- Everitt, B., S. Landau & M. Lease. 2001. *Cluster analysis*, 4th Edition. Edward Arnold Publishers Ltd, London: 304 pp.
- Garnaud, S., Mouchel, J. M., Chebbo, G., & D. Thevenot. 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff, *Sci. Total Environ.*, 235: 235-245.
- Ilyin, I., O. Rozovskaya, O.Travnikov & W. Aas. 2007. *Heavy metals: transboundary pollution of the environment*. EMEP Status Report 2/2007: 92 pp.
- Ilyin, I., O. Rozovskaya, V. Sokovyh, O.Travnikov & W.Aas.2009. *Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment*. EMEP Status Report 2/2009: 74 pp.
- Marchetto, A., A. Boggero, M.C. Brizzio, R. Mosello & A. Barbieri. 1998. *Nitrogen content in atmospheric deposition and headwater lakes in the Lake Maggiore drainage basin*. In: Tappeiner, U., F.V. Ruffini & M. Fumai. 1998. Hydrology Water Resources and Ecology of Mountain Areas. Proc. Headwater '98 Conference, Merano (Italy), 20-23 April 1998: 218-221.
- McFee, W.W. & E.L. Stone. 1968. Ammonia and nitrate as nitrogen sources for *Pinus radiata* and *Picea glauca*. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32: 879-884.
- Mosello, R., B. Petriccione & A. Marchetto. 2002. Long-term ecological research in Italian forest ecosystem, *J. Limnol.* 61: 158-162.
- Mosello, R., M.C. Brizzio, D. Kotzias, A. Marchetto, D. Rembges & G. Tartari. 2002. The chemistry of atmospheric deposition in Italy in the framework of the National Programme for Forest Ecosystems Control (CONECOFOR), Long-term ecological research in Italian forest ecosystems, *J.Limnol.*, 61 (Suppl. 1): 77-92.
- Nappi, P., R.M. Cenci, R. Barberis & D. Dabergami. 2003. Suoli e muschi del Piemonte centro-nord: distribuzione della concentrazione di elementi in trace e flussi di deposizione. *Boll. Soc. Italiana Sci. Suolo*, 52 (1-2): 775- 787.
- Pacyna, E. G., J.M. Pacyna, J. Fudalac, E. Strzelecka-Jastrzabc, S. Hlawiczak, D. Panasiukd, S. Nittere, T. Peggere, H. Pfeiffere & R. Friedrich. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, Vol.41: 8557-8566.
- Pacyna, J. M., E. G. Pacyna & W. Aas. 2009. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric environment*. Vol. 43 (1): 117-127.



- Rogora, M., A. Marchetto & R. Mosello. 2001. [Trends in the chemistry of atmospheric deposition and surface waters in the Lake Maggiore catchment](#). *Hydrology and Earth System Sciences*, Vol.5 (3): 379-390.
- Rogora M., S. Arisci & R. Mosello. 2004. Recent trends of temperature and precipitation in alpine and subalpine areas in North Western Italy. *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, 27: 151-158.
- Rogora, M., R. Mosello, S. Arisci, M.C. Brizzio, A. Barbieri, R. Balestrini, P. Waldner, M. Schmitt, M. Stähli, A. Thimonier, M. Kalina, H. Puxbaum, U. Nickus, E. Ulrich & A. Probst. 2006. An overview of atmospheric depositino chemistry over the Alps: present status and long-term trends. *Hydrobiologia*, 562: 17-40.
- Rojas, C. M., J. Injuk, R. Van Grieken & R. W. Laane. 1993. Dry and wet deposition fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn into the southern bight of the North Sea. *Atmosph. Environ.* 27A(2): 251 - 259.
- Ruschetta, S., R. Mosello, A. Carcano, A. Marchetto, G.A. Tartari, O. Tornimbeni, A. Defilippi, R. Gallo & L. Sartoris. 2006. Trace metal measurements in atmospheric depositions at three sites in Northern Italy. Methodology and preliminary results. *For. Snow Landsc. Res.* 802, 2: 191-200.
- Ruschetta S., Tornimbeni O., Mosello R., Tartari G.A., Defilippi A., Gallo R., Bongiovanni P., Sartoris L. 2007. *Componenti ioniche e di elementi in tracce nelle deposizioni atmosferiche umide di Alpe Devero, Verbania Pallanza e Bellinzago (anni 2004-2006)*. Box 3 Cap.14, Rapporto Stato Ambiente Arpa Piemonte 2007: 191-192.
- Singh, K. P., V. K. Singh, A. Malik, N. Sharma, R. C. Murthy & R. Kumar. 2007. Hydrochemistry of wet atmospheric precipitation over an urban area in northern Indo-Gangetic Plains. *Environ. Monit. Assess.*, 131: 237-254.
- Thimonier A. 1998. Measurement of atmospheric deposition under forest canopies: some recommendations for equipment and sampling design. *Environ. Monit. and Assessm.*, 52: 353-387.

#### 8.4 Emissioni atmosferiche

- Baffioni, C., R. Del Ciello, D. Gaudioso, S. Palmieri, G. Vialetto & G. Zanini. 2001. L'inquinamento atmosferico e i cambiamenti climatici. Gli Ambiti e le Tematiche Ambientali. *Relazione sullo Stato dell'Ambiente. Ministero dell'Ambiente 2001*, a cura del Servizio per lo Sviluppo Sostenibile: 71-126.
- Buijsman, E., H.F.M. Maas, & W.A.H. Asman. 1987. Anthropogenic NH<sub>3</sub> emissions in Europe. *Atmospheric Environment*, 21 (5):1009-1022.
- Colombo, L. 2008. 20 anni di misurazione della qualità dell'aria in Ticino. *Dati, statistiche e società. Ustat, Canton Ticino*, 4: 4-6.
- Crump, K.S. 2000. Manganese exposures in Toronto during use of the gasoline additive, methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl. *Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology*, 10: 227-39
- Denier van der Gon, H. & W. Appelman. 2009. Lead emissions from road transport in Europe. A revision of current estimates using various



- estimation methodologies. *Science of the Total Environment*, 407 (2009) 5367–5372.
- Egyed, M. & G.C. Wood. 1996. Risk assessment for combustion products of the gasoline additive MMT in Canada. *The Science of the Total Environment*, 189/190: 11-20.
- EMEP. 2002. *Heavy Metals and POP measurements*, 2002. EMEP/CCC-Report 7/2004. 28 pp.
- EMEP. 2003. *Transboundary pollution by HM and POPs*. MSC-E Note 6/2003. 32 pp.
- EMEP. 2005. *Transboundary pollution of the Environment*. MSC-E Note 2/2005. 42 pp.
- EMEP. 2006. *Heavy Metals: Transboundary pollution of the Environment*. MSC-E Note 2/2006. 57 pp.
- EMEP. 2006. MSC-E Note 1/2006.
- EMEP. 2007. *Heavy Metals: Transboundary pollution of the Environment*. MSC-E Note 2/2007. 92 pp.
- EMEP. 2007. *Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe in 2005*. EMEP/CCC-Report 1/2007: 43 pp.
- US-EPA-454/R-00-002. 2000. United States Office of Air Quality Environmental Protection Planning and Standards March Agency. *National Air Pollutant Emission Trends: 1900-1998*.
- Forsius, M., M. Alveteg, A. Jenkins, M. Johansson, S. Kleemola, A. Lukewille, M. Porsch, H. Sverdrup & C. Walse. 1998. MAGIC, SAFE and SMART model applications at integrated monitoring sites: effects of emission reduction scenarios. *Water Air Soil Pollut.*, 105 : 21-30.
- Garg, B. D., S. H. Cadle, P. A. Mulawa & P. J. Groblicki. 2000. Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34 (21): 4463-4469.
- Grantz, D.A., J.H.B. Garner & D.W. Johnson. 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environmental International*, 29: 213- 239.
- Harriss, R. C., E. V. Browell, D. I. Sebach, G. L. Gregory, R. R. Hinton, S. M. Beck, D. S. McDougal & S. T. Shipley. 1984. Atmospheric transport of pollutants from North America to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 308:722-724.
- IMO, International Maritime Organization. 2009. Climate Change and the maritime Industry. Air Pollution from Ships, MARPOL Annex. Online Catalogue, SeaLibrary 2009: 151 pp.
- ISPRA. 2008. Serie storiche dal 1980 al 2006 delle emissioni nazionali di inquinanti atmosferici, Rete del Sistema Informativo Nazionale Ambientale - SINANET. Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.  
[http://www.sinanet.apat.it/it/sinanet/serie\\_storiche\\_emissioni/NFR%201980-2006/view](http://www.sinanet.apat.it/it/sinanet/serie_storiche_emissioni/NFR%201980-2006/view).
- ISPRA. 2009. *Italian Greenhouse Gas Inventory 1990-2007. National Inventory Report 2009*. Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale: 354 pp.
- Lorenzini, G., & C. Nali. 2005. *Le piante e l'inquinamento dell'aria*. III Ed. Springer-Verlag Italia: 248 pp.

- Lövblad, G., L. Tarrasón, K. Tørseth, S. Dutchak. 2004. *EMEP Assessment-Part I – European Perspective*. EMEP, Oslo.
- O. Brynjulf. 1977. International Agreement Needed to Reduce Long-Range Transport of Air Pollutants in Europe. *Ambio*, Vol. 6, (5): 262-269.
- Tarrason, L., H. Fagerli, H. Klein, D. Simpson, A.C. Benedictow & V. Vestreng. 2006. *Transboundary acidification, eutrophication and ground level Ozone in Europe from 1990 to 2004*. Review of the Gothenburg Protocol, EMEP/MS-CW.
- UN-ECE, *13th Annual Report 2004*. Helsinki 2004: 65 pp.
- Vestreng, V., L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen, & L. Tarrasón. 2009. Evolution of NO<sub>x</sub> emissions in Europe with focus on road transport control measures. *Atmos. Chem. Phys.*, 9: 1503–1520.
- WGE, *Review and Assessment of Air Pollution Effects and their Recorded Trends, UN-ECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*, 2004: 56 pp.
- WHO, *Regional Publications, European Series No. 91 Air Quality Guidelines for Europe*. 2000: 288 pp.

## 8.5 Metodi tecnico-scientifici

- Analytical Methods Committee. 1989. Principles of Data Quality Control in Chemical Analysis, *Analyst.*, 114: 1497 pp.
- APAT - IRSA/CNR *Manuali e linee guida* - 29/2003 ISBN 88-448-0083-7
- APHA, A.W.W.A., W.P.C.F. 1981. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Am. Publ. Health Ass., Washington: 1134 pp.
- APHA, A.W.W.A., WEF. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. Washington, XX edition: 1134 pp.
- Bilonick, A.R. & D.G. Nichols. 1983. temporal variations in acid precipitation over New York State – What the 1965-1979 U.S.G.S. data reveal. *Atmosph. Environ.*, 17: 1063-1072.
- EC, 2003a. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. Working Group on Water Bodies, Guidance Document on Identification of water bodies.
- EC, 2003b. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. Working Group WATECO, Economics and the Environment.
- EC, 2003c. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. Working Group IMPRESS, Analysis of Pressures and Impacts.
- EC, 2003d. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. Working Group HMWB, Identification and Designation of Heavily Modified and Artificial Water Bodies.
- EC, 2003f. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. Working Group REFCO, Rivers and Lakes – Typology, reference conditions and classification systems.
- EMEP. 2001. *EMEP manual for sampling and chemical analysis* EMEP/CCC-Report 1/95. Revision 2001: 301 pp.  
[www.itm.su.se/reflab/dokument/EMEP\\_Manual.pdf](http://www.itm.su.se/reflab/dokument/EMEP_Manual.pdf)

- Evans, C., A. Jenkins, R. Helliwell, R. Ferrier and R. Collins. 2001. Freshwater Acidification and Recovery in the United Kingdom. Centre for Ecology & Hydrology: 80 pp. for environmental applications. *Spectroscopy*, 7: 20-27.
- Guieu, C., R. Chester, M. Nimmo, J.M. Martin, S. Guerzoni, E. Nicolas, J. Mateu & S. Keyse. 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research II*, 44 (3-4): 655-674.
- Hettelingh, J.P., J. Slootweg & M. Posch. 2004. *Critical Loads and Dynamic Modelling Results*, RIVM Report No. 259101014: 134 pp.
- Kingston, H.M. & S.J. Haswell. Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications. *American Chem. Soc.*, 3: 223-349.
- Kingston, H. M.; Walter, P. J. 1992. Comparison of Microwave versus Conventional Dissolution for Environmental Applications" *Spectroscopy*, 7: 20-27.
- Kingston, H. M.; P. J. Walter, S.J., Chalks, E.M. LOorentzen. & D.D Link. 1997. "Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", Kingston, H.M, Haswell, S.J. (Eds), Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", *American Chem. Soc.*, Washington, 3: 223-349.
- Kington, H.M. & L.B. Jassie. 1988. Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice. *American Chem. Soc.* Washington, DC.
- Krupa, S.V. 2002. Sampling and Physico-chemical Analysis of Precipitation: A Review. *Environmental Pollution*, 120: 565-594.
- Menichini, E., G. Settimo, G. Viviano, Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità. 2006. *Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali. Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche*. Rapporti ISTISAN 06/38: 23 pp.
- Miles, L.J. & K.J. Yost. 1982. Quality analysis of USGS precipitation chemistry data for New York. *Atmospheric Environ.*, 16: 2889-2898.
- Morselli L., A. Ianuccilli, Barilli L, Olivieri P., Francaviglia R., Aromolo R., Di Carlo V. - 1998. A methodological proposal for the monitoring of atmospheric depositions and evaluation of critical loads exceedances. *Ann. Chim.* 88, 645-655.
- Morselli L., B. Brusori, M. Cecchini, P. Olivieri, R. Francaviglia, R. Aromolo & L. Gataleta. 2000. *Strategia dei carichi critici nello studio della vulnerabilità del territorio*. Atti convegno annuale SISS, Venezia.
- Morselli L., M. Cecchini, L. Barilli, P. Olivieri .1998. *Atmospheric depositions: acidity and nutrient nitrogen critical loads and their excess quantities. Case of study applied in the province of Bologna*. Atti del Convegno "Water in the Mediterranean Area", Cagliari.
- Morselli, L., B. Brusori, P. Olivieri & F. Passarini. 2002. Critical discussion on the need of suitable preconcentration techniques for the determination of heavy metals in Wet and Dry Atmospheric Depositions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(5): 227-232
- Morselli, L., P. Olivieri, B. Brusori & F. Passarini. 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric

- depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution* 3(124): 457-469.
- Mosello, R., Baudo R., Tartari G., Serrini G., Muntau H., Novo A., Maspero M. 1990. Metodologie e controlli di qualità per lo studio delle deposizioni atmosferiche in Italia. *Documenta dell'Ist. Ital. di Idrobiologia*, 23: 56 pp.
- Petriccione, B. & E. Pompei. 2002. The CONECOFOR Programme: general presentation, aims and co-ordination. In: Mosello, R., B. Petriccione & A. Marchetto (Eds), Long-term ecological research in Italian forest ecosystems. *J. Limnol.*, 61 (1): 3-11.
- Rodier, J. 1984. L'analyse de l'eau. Dunod, Paris: 1365 pp.
- Tartari, G.A. & R. Mosello, 1997. Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche. *Documenta Ist. Ital. Idrobiol.*, 60: 160 pp.
- Tornimbeni, O., A. Marchetto, G. A. Tartari, A. Pranzo, P. Giacomotti, A. Orrù & R. Mosello, 2007. *Harmondepo, armonizzazione delle procedure di campionamento delle deposizioni atmosferiche*. Report CNR-ISE: 51 pp.
- US-EPA, 1990. *Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts*. SW-846 Method 3015, Test Method for Evaluating Solid Waste.
- US-EPA, 2000. *Guidance for Data Quality Assessment. Practical Methods for Data Analysis*. EPA QA/G-9, Office of Environmental Information, Washington D.C.
- [Zlotorzynski](#), A. 1995. The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry. *Crit Rev Anal Chem* 25 (1): 43-76. Chemistry. *Critical Rev. in Anal. Chem.*, 25: 43-76.

## APPENDICE A

### ***CARATTERIZZAZIONE DEI METALLI PESANTI E DEGLI ELEMENTI IN TRACCE. PROPRIETA' CHIMICHE ED EFFETTI SULLA SALUTE E SULL'AMBIENTE***

Vanno sotto il nome di metalli pesanti una serie di elementi appartenenti in massima parte al cosiddetto gruppo di transizione, ai quali vengono normalmente aggiunti alcuni altri elementi (metalli come il bario e metalloidi quali arsenico, antimonio e selenio) che, pur non appartenendo a tale gruppo, posseggono proprietà chimico fisiche molto simili. Ad eccezione di ferro ed alluminio ( le cui concentrazioni in suoli e rocce sono generalmente maggiori dello 0,1%) i metalli pesanti vengono anche detti elementi in tracce ed alcuni di essi vanno sotto il nome di micronutrienti o microelementi, in quanto risultano essenziali alla nutrizione e alla crescita di piante ed animali (come ad esempio lo zinco), manifestandosi nocivi solo nel caso in cui le loro concentrazioni superino delle soglie che sono variabili da elemento ad elemento, e a seconda degli organismi. Altri metalli pesanti invece (come ad esempio il cadmio) non svolgono alcun ruolo nello sviluppo della biomassa, e la loro presenza è considerata sempre potenzialmente tossica (Bowen, 1979).

Le principali proprietà dei metalli pesanti sono:

- ✓ Densità superiore ai  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$
- ✓ Bassa solubilità dei loro idrati
- ✓ Spiccata attitudine a formare complessi
- ✓ Grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi
- ✓ Diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH

Di seguito sono descritte le proprietà e le caratteristiche dei metalli presi in considerazione durante questo lavoro di tesi:

## Alluminio

Simbolo	Al
Numero atomico	13
Massa atomica	26,0 uma
Densità	2,7 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	660 °C
Punto di ebollizione	2519 °C

La presenza di alluminio nella crosta terrestre è stimata essere compresa tra 7,5 e 8,1% e ne fa quindi il più abbondante dei metalli, secondo solo a ossigeno e silicio. In natura si trova sempre combinato con altri elementi ed è presente in numerosi minerali. Dal punto di vista industriale questo metallo leggero viene prodotto a partire dalla bauxite, roccia rosso bruno-giallastra, diffusa soprattutto negli USA, in Russia, Guyana, Ungheria e nei territori dell'ex Jugoslavia. L'alluminio è un metallo tenero, leggero ma resistente, con un aspetto grigio argento a causa del leggero strato di ossidazione che si forma rapidamente quando è esposto all'aria e che previene la corrosione. E' impiegato per la produzione di leghe leggere usate per la costruzione di veicoli, aerei, navi, ecc., nelle vernici e per la carta di alluminio; nella forma di allume (sali che si formano tra il solfato di alluminio ed alcuni cationi monovalenti quali K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Tl) è utilizzato come mordente nella colorazione di fibre tessili ed impermeabilizzante. Il cloruro di alluminio anidro (Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) riveste notevole importanza industriale in quanto viene usato come catalizzatore in grandi quantità nell'industria chimica organica e del petrolio.

### *Effetti sulla salute*

L'alluminio è comunemente noto come composto innocuo. Tuttavia, quando si viene esposti ad elevate concentrazioni, ciò può causare problemi di salute. Gli ioni in forma disciolta hanno effetti nocivi e solitamente si trovano in una soluzione di cloruro di alluminio. L'assunzione di alluminio può avvenire attraverso il cibo, attraverso la respirazione e tramite il contatto con la pelle. Un'assunzione significativamente prolungata di alluminio può provocare seri effetti sulla salute, come:

- danneggiamento del sistema nervoso centrale
- demenza
- perdita della memoria

- indebolimento
- severo tremore

L'alluminio costituisce un rischio in determinati luoghi di lavoro, come le miniere, dove può essere presente nell'acqua freatica. Gli operai che lavorano nelle fabbriche dove si utilizza alluminio durante i processi di produzione possono riscontrare problemi ai polmoni quando ne respirano la polvere. L'alluminio può causare problemi ai pazienti di malattie renali quando entra in circolo durante i cicli di dialisi. L'inalazione di polvere finissima di alluminio e di ossido di alluminio è stata indicata come causa di fibrosi polmonare. Questo effetto, noto come malattia del rasoio, è complicato dalla presenza di silicio e di ossidi di ferro nell'aria inalata e può anche essere implicato nella malattia dell'Alzheimer.

### ***Effetti ambientali***

Gli effetti sull'ambiente da parte dell'alluminio sono legati soprattutto a problemi di acidificazione. Le concentrazioni di alluminio sembrano essere più alte nei laghi acidificati. In questi laghi il numero di pesci e di anfibi diminuisce a causa delle reazioni degli ioni alluminio con le proteine nelle branchie dei pesci e negli embrioni delle rane. Alte concentrazioni di alluminio causano non soltanto effetti sulla fauna acquatica, ma anche su uccelli e su altri animali che si nutrono di pesci e insetti contaminati. Le conseguenze su tali uccelli consistono nell'assottigliamento dei gusci delle uova e dalla nascita di pulcini sotto peso. Le conseguenze sugli animali che respirano alluminio attraverso l'aria possono essere legate a problemi polmonari, perdita di peso e diminuzione dell'attività riproduttiva. L'alluminio può altresì accumularsi nelle piante che costituiscono la dieta di molti animali. Ci sono forti prove sulla capacità dell'alluminio di danneggiare le radici degli alberi quando sono situate in acqua freatica. Un altro effetto negativo per l'ambiente è legato alla capacità dei suoi ioni di reagire con i fosfati, inducendoli ad essere meno disponibili per gli organismi acquatici.

### **Antimonio**

Simbolo	Sb
Numero atomico	51

Massa atomica	121,8 uma
Densità	6,7 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	631 °C
Punto di ebollizione	1587 °C

L'antimonio è un semimetallo che si presenta in quattro forme allotropiche diverse. Si stima che l'abbondanza dell'antimonio nella crosta terrestre sia compresa tra 0,2 e 0,5 ppm. L'antimonio è calcofilo, si accompagna spesso allo zolfo, al tellurio e ad alcuni metalli pesanti quali piombo, rame e argento. In quanto semimetallo, l'antimonio ha l'aspetto di un metallo, ma non ne ha il comportamento tipico chimico e fisico. Reagisce con gli acidi ossidanti e con gli alogeni. Viene usato come agente antifiama e per produrre vernici, smalti, ceramiche e gomme, nonché un'ampia gamma di leghe metalliche. Le leghe di antimonio sono anche usate in batterie, metalli a bassa frizione e guaine per cavi, tra gli altri prodotti

### ***Effetti sulla salute***

L'antimonio e molti dei suoi composti sono considerati tossici. Clinicamente, l'avvelenamento da antimonio è molto simile a quello da arsenico. A piccole dosi provoca mal di testa, confusione e depressione; a dosi più elevate provoca attacchi di vomito violenti e frequenti e porta alla morte nell'arco di pochi giorni. Non è ancora completamente noto se l'antimonio può causare il cancro.

### ***Effetti sull'ambiente***

L'antimonio principalmente è un inquinante del terreno mentre in acqua ed aria si trova in quantità molto piccole. Attraverso l'acqua freatica può raggiungere grandi distanze dalla fonte di emissione.

## **Arsenico**

Simbolo	As
Numero atomico	33
Massa atomica	74,9 uma
Densità	5,73 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	817 °C
Punto di sublimazione	614 °C



Dal punto di vista chimico, l'arsenico è molto simile al suo omologo, il fosforo, al punto da sostituirlo parzialmente in alcune reazioni biochimiche, da cui il suo effetto tossico. L'arsenico ed alcuni suoi composti sublimano passando direttamente dalla fase solida a quella gassosa. Possiede inoltre tossicità maggiore nella forma trivalente che nella pentavalente. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

### ***Effetti sulla salute***

L'arsenico è uno degli elementi più tossici che esistono nonostante, ciò legami di arsenico inorganico si presentano naturalmente sulla terra in piccole quantità. Gli esseri umani possono essere esposti ad arsenico attraverso cibo, acqua ed aria. L'esposizione può anche avvenire attraverso il contatto della pelle con terreno. I livelli di arsenico negli alimenti sono ragionevolmente bassi ma si possono trovare concentrazioni elevate in pesci e frutti di mare, poichè assorbono l'arsenico dall'acqua in cui vivono. Fortunatamente questa è principalmente una forma organica ragionevolmente inoffensiva di arsenico, ma i pesci che contengono quantità significative di arsenico inorganico possono essere un pericolo per la salute umana. Generalmente la dose di arsenico considerata letale è pari a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

L'arseniato di piombo è stato usato fino a buona parte del XX secolo come pesticida sugli alberi da frutto, con gravi danni neurologici per i lavoratori che lo spargevano sulle colture, e ci sono resoconti sull'uso di arseniato di rame nel XIX secolo come colorante per dolciumi. L'applicazione di maggiore pericolo per la salute è probabilmente quella del legno trattato con arsenocromato di rame ("CCA" o "Tanalith", e la maggior parte del vecchio legno "trattato a pressione"). Il legname CCA è ancora in circolazione e in uso in molti Paesi, ed è stato usato in modo massiccio durante la prima metà del XX secolo per strutture portanti e rivestimenti esterni di edifici in legno, dove c'era il pericolo di marcescenza o di attacchi di insetti. Anche se questo tipo di trattamento del legno è stato proibito nella maggior parte delle nazioni dopo la comparsa di studi che dimostravano il lento rilascio di arsenico nel terreno circostante da parte del legno CCA, il rischio più grave è la combustione di legno CCA, che concentra i composti di arsenico nelle ceneri: sono stati infatti rinvenuti casi di avvelenamento da arsenico di animali e di esseri umani per

ingestione di ceneri di legno CCA (la dose letale per un uomo è di 20 grammi di cenere, circa un cucchiaino). Il legno CCA recuperato da costruzioni demolite continua tuttavia ad essere bruciato, per ignoranza, in fuochi domestici o commerciali; lo smaltimento sicuro di suddetto materiale continua ad essere poco praticato e risulta preoccupante in alcune zone massicciamente edificate con legno trattato all'arsenico per la futura demolizione delle costruzioni. Altri usi sono legati alla produzione di vari insetticidi e veleni agricoli nonché di fuochi pirotecnici. La contaminazione dell'aria può realizzarsi anche per emissione, come sottoprodotto da parte di industrie del rame e di asfalti.

L'arsenico organico non può causare né cancro, né danni al DNA, ma l'esposizione a quantità elevate può avere certi effetti a salute umana, quali danni nervosi e dolori di stomaco.

### ***Effetti sull'ambiente***

Il ciclo dell'arsenico si è ampliato come conseguenza dell'interferenza umana e a causa di ciò grandi quantità di arsenico finiscono nell'ambiente e a contatto con gli organismi viventi. L'arsenico è principalmente emesso dalle industrie produttrici di rame, ma deriva anche dalla produzione di piombo e zinco, e dall'agricoltura. Le piante assorbono abbastanza facilmente l'arsenico, quindi alte concentrazioni possono essere presenti negli alimenti. Le concentrazioni di pericoloso arsenico inorganico che sono attualmente presenti nelle acque superficiali aumentano le probabilità di alterazione del materiale genetico dei pesci. Ciò avviene tramite accumulazione di arsenico nei corpi di organismi d'acqua dolce che si nutrono di piante contaminate. Gli uccelli che si nutrono di pesci che contengono già elevate quantità di arsenico muoiono in conseguenza di avvelenamento da arsenico già decomposto nei loro corpi.

### **Bario**

Simbolo	Ba
Numero atomico	56
Massa atomica	137,3 uma
Densità	3,5 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	727 °C
Punto di ebollizione	1870 °C

Il bario fa parte del gruppo dei metalli alcalino-terrosi e fonde a temperatura molto elevata. E' molto abbondante sulla terra, essendo il quattordicesimo elemento della crosta terrestre. Il suo ossido è detto barata ( $\text{BaSO}_4$ ) e si trova soprattutto nel minerale barite: il bario non si trova mai puro in natura a causa della sua forte reattività con l'acqua e con l'ossigeno atmosferico. Reagisce con quasi tutti i non-metalli, formando spesso composti velenosi.

Tali composti si usano in piccole quantità nelle vernici e nella produzione del vetro. L'impiego più comune, sia del bario che delle sue leghe, è come assorbitore (getter) per allontanare le ultime tracce di gas dai tubi elettronici. E' inoltre contenuto in prodotti che derivano dal petrolio e in funzione di questa origine può essere presente in quantità anche significative negli oli combustibili, ed in quantità minore nei prodotti di distillazione.

### ***Effetti sulla salute***

La quantità di bario rilevato negli alimenti e nell'acqua non è solitamente abbastanza alto da diventare una minaccia per la salute.

Le persone soggette a rischio più elevato da esposizione di bario, con conseguenze per la salute, sono quelle che lavorano nell'industria del bario. La maggior parte dei rischi a cui sono sottoposti sono causati dalla respirazione di aria che contiene solfato di bario o carbonato di bario.

I composti di bario che si solubilizzano in acqua possono essere nocivi per la salute umana attraverso l'assorbimento, causando possibili paralisi ed in alcuni casi persino la morte.

Piccole quantità di bario solubile in acqua possono indurre inoltre difficoltà di respirazione, aumento della pressione sanguigna, variazione del ritmo cardiaco, irritazione dello stomaco, debolezza muscolare, cambiamenti nei riflessi nervosi, gonfiamento di cervello e fegato, danni a cuore e reni. Il bario non è stato provato causare il cancro negli esseri umani ne esiste prova che possa causare problemi di nascita o di sterilità.

### ***Effetti ambientali del bario***

Alcuni composti di bario che sono liberati durante i processi industriali si dissolvono facilmente in acqua e si trovano in laghi e fiumi. A causa di questa loro caratteristica questi composti si possono ritrovare a grandi distanze

rispetto alla fonte emissiva originale. I composti di bario sono persistenti e rimangono solitamente sulla superficie del terreno, o nei sedimenti dei terreni acquatici a bassi livelli. Questi livelli possono invece essere più alti in siti di rifiuti pericolosi.

### **Boro**

Simbolo	B
Numero atomico	5
Massa atomica	10,8 uma
Densità	2,3 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	2076 °C
Punto di ebollizione	3927 °C

Il boro è un elemento non molto abbondante (10 mg kg<sup>-1</sup> nella crosta terrestre) ma assai diffuso in natura dove non compare in forma elementare ma si trova legato in borace, acido borico, chernite, ulexite, colemanite e borati. L'acido borico a volte è trovato in acque di sorgente di origine vulcanica, in giacimenti salini e nell'acqua di mare. Alle temperature standard è un pessimo conduttore elettrico ma è un buon conduttore ad alte temperature.

La maggior parte del boro viene usato come nella produzione di candeggiane (perborato di sodio) e vetroresina. L'acido borico è un composto importante usato nei prodotti dell'industria tessile mentre i suoi composti sono ampiamente usati nella sintesi organica e nella fabbricazione di vetro borosilicato, come conservante per legno. Filamenti di boro sono usati nelle strutture aerospaziali avanzate, grazie alla loro alta resistenza e al peso leggero.

#### ***Effetti sulla salute***

Gli esseri umani possono essere esposti a boro attraverso frutta e verdura, acqua, aria e prodotti di consumo. Assunzione massiccia di boro attraverso gli alimenti può causare problemi di salute relativi a stomaco, fegato, reni e cervello o più leggere manifestazioni di irritazione a naso gola e occhi. Il consumo di pesce o carne non aumenta il livello di boro nel nostro corpo, in quanto il boro non si accumula all'interno dei tessuti degli animali.

#### ***Effetti ambientali***

Il boro è un elemento che si presenta in ambiente soprattutto attraverso processi naturali quali erosione e dilavamento. Può anche essere presente nell'acqua freatica in quantità molto piccole.

Le piante assorbono il boro dal terreno, ed attraverso gli animali che si nutrono di queste, esso può finire nel ciclo alimentare.

### **Cadmio**

Simbolo	Cd
Numero atomico	48
Massa atomica	112,4 uma
Densità	8,7 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	321 °C
Punto di ebollizione	767 °C

Il cadmio è un metallo piuttosto raro in natura ed è simile per molti aspetti allo zinco, con il quale si trova spesso associato, oltre che con il piombo. E' solubile in acidi ma non in alcali.

Circa tre quarti del cadmio è utilizzato per batterie (soprattutto batterie Ni-Cd) e la maggior parte del quarto restante è usato soprattutto in pigmenti, rivestimenti e placcature, e come agente stabilizzante per plastica. Ha inoltre la capacità di assorbire neutroni, quindi è usato come barriera per controllare la fissione nucleare. La sua distribuzione sembra essere influenzata dalla presenza di complessi urbani e industriali. Le fonti antropiche principali sono le industrie chimiche e petrolchimiche (produzione di vernici e coloranti), il settore della galvanoplastica, l'utilizzo di fertilizzanti fosfatici e pesticidi, l'incenerimento di rifiuti. Anche il traffico automobilistico è responsabile dell'emissione di cadmio in atmosfera. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

### ***Effetti sulla salute***

L'assorbimento di cadmio da parte degli esseri umani avviene per la maggior parte attraverso il cibo. Le derrate alimentari ricche in cadmio possono notevolmente aumentare la concentrazione di cadmio nel corpo umano. Alcuni esempi sono fegato, funghi, crostacei, mitili, polvere di cacao ed alghe secche. Anche attraverso il fumo si incorre a livelli di esposizione significativamente elevati, così come in prossimità di discariche di rifiuti o di

fabbriche che scaricano cadmio nell'aria o in zone adiacenti industrie della raffinaria del metallo. La respirazione di cadmio può danneggiare gravemente polmoni e persino causare la morte.

Il cadmio viene trasportato al fegato tramite il sangue dove si lega alle proteine per formare complessi che sono trasportati ai reni. In questi organi si accumula e danneggia i meccanismi di filtrazione. Ciò causa l'escrezione di proteine essenziali e di zuccheri dal corpo e di conseguenza ulteriori danni renali. Occorre molto tempo prima che il cadmio accumulato nei reni sia espulso dal corpo umano. Altri effetti sulla salute che possono essere causati da questo metallo sono:

- Diarrea, mal di stomaco e vomito grave
- Fratture ossee
- Problemi riproduttivi e persino possibilità di infertilità
- Danneggiamento del sistema nervoso centrale
- Danneggiamento del sistema immunitario
- Disordini psicologici
- Possibilità di danni al DNA e sviluppo del cancro

### ***Effetti ambientali***

Residui di cadmio possono finire nei terreni attraverso scarichi non autorizzati e in atmosfera tramite processi di combustione domestica, dei rifiuti e la quella dei combustibili fossili..

Un'altra fonte importante di emissioni di cadmio è la produzione di fertilizzanti artificiali di fosforo. Parte del cadmio finisce nel terreno dopo che il fertilizzante viene applicato sul terreno coltivato, mentre residui di questo elemento sono lisciviati nell'acqua superficiale.

Il cadmio può essere trasportato per grandi distanze quando è assorbito dal fango. Questo fango è in grado di inquinare le acque superficiali così come i terreni in quanto è fortemente assorbito dalla materia organica.

Quando il cadmio è presente nei terreni acidificati si ha un aumento del processo di assorbimento da parte dell'apparato radicale delle piante, andando ad influenzare anche i cicli naturali di vari microrganismi del terreno e minacciando così l'intero ecosistema del suolo.

Negli ecosistemi acquatici il cadmio tende a bioaccumularsi in mitili, ostriche, gamberi, aragoste e pesci. La predisposizione al bioaccumulo del cadmio può variare notevolmente fra gli organismi acquatici. In sistemi acquatici marini gli organismi si dimostrano più resistenti all'avvelenamento da cadmio che gli organismi di acqua dolce.

### **Cobalto**

Simbolo	Co
Numero atomico	27
Massa atomica	58,9 uma
Densità	8,9 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1495 °C
Punto di ebollizione	2927 °C

Il cobalto è un elemento relativamente poco abbondante nella crosta terrestre e nelle acque naturali, in cui precipita come il sulfido di cobalto altamente insolubile (CoS). Generalmente non si trova come metallo libero ma in forma minerale.

Il cobalto è usato in molte leghe (superleghe, per parti nei motori delle turbine a gas dei velivoli, leghe resistenti alla corrosione, acciai ad alta velocità, carburi cementati), nei mezzi magnetici per la registrazione e come catalizzatore per l'industria chimica e petrolifera, come agente essiccante per vernici e inchiostri. Il blu cobalto è una componente importante della gamma di colori usati per la porcellana, ceramica, vetro macchiato, mattonelle e smalti per gioielleria. Il suo isotopo radioattivo, il cobalto-60, è usato nelle cure mediche ed anche per irradiare gli alimenti a fini conservativi.

### ***Effetti sulla salute***

Dal momento che il cobalto è ampiamente disperso nell'ambiente gli esseri umani possono essere esposti ad esso respirando aria, bevendo acqua e mangiando alimenti che contengono cobalto. Anche il contatto con terreno o acqua che contengono cobalto può aumentare il fenomeno di assorbimento, pur non essendo questo elemento principalmente disponibile.

Il cobalto è essenziale per gli esseri umani perché è parte della vitamina B12 e la sua assunzione giornaliera può essere pari a 1 mg anche se quasi tutto passa attraverso l'organismo senza essere assorbito, tranne quello complessato nella vitamina B12.

I terreni in prossimità di miniere ed impianti di fusione possono contenere quantità molto elevate di cobalto, di conseguenza l'assorbimento dagli esseri umani attraverso l'ingestione di piante può avere degli effetti sulla salute tra cui possibili danni alla tiroide.

Effetti sulla salute possono anche essere causati attraverso radiazione degli isotopi radioattivi di cobalto. E da ricordare che l'associazione internazionale per la ricerca contro il cancro (IARC) colloca il cobalto ed i composti di cobalto all'interno del gruppo 2B (agenti che possono essere cancerogeni per gli esseri umani). L'ACGIH (American Conference of Industrial Hygienists) ha collocato il cobalto ed i suoi composti inorganici nella categoria A3 (cancerogeno per gli animali da laboratorio) così come in Germania.

### ***Effetti ambientali***

Il cobalto è un elemento presente naturalmente in atmosfera, in acqua, nel terreno, nelle rocce, in piante e negli animali.

Gli esseri umani contribuiscono all'immissione di cobalto in atmosfera attraverso processi di combustione, estrazione mineraria del carbone, trattamento dei minerali contenenti cobalto e produzione ed uso di prodotti chimici a base di questo metallo.

Gli isotopi radioattivi del cobalto non sono naturalmente presenti nell'ambiente, ma sono rilasciati attraverso il funzionamento di impianti di energia nucleare. E' da sottolineare però che questi isotopi posseggono periodi radioattivi relativamente brevi e sono particolarmente pericolosi.

Il cobalto non può essere distrutto una volta presente nell'ambiente, ed è attaccato solamente in condizioni acide, ma può reagire con altre particelle o essere assorbito dal terreno o nei sedimenti.

## **Cromo**

Simbolo	Cr
Numero atomico	24
Massa atomica	52,0 uma
Densità	7,2 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1907 °C
Punto di ebollizione	2672 °C

Il cromo è un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.). Gli utilizzi principali del bicromato di potassio sono nelle leghe come l'acciaio



inossidabile, nella placcatura di cromo e nella ceramica metallica. Il cromo è impiegato sia nell'industria metallurgica, per fornire resistenza alla corrosione dei rivestimenti lucidi, sia nell'industria tessile per tinture.

I minerali di cromo, quali ad esempio la cromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), sono oggi estratti in Sudafrica, Zimbabwe, Finlandia, India, Kazakhstan e Filippine. Un totale di 14 milioni di tonnellate di minerali di cromo vengono estratti ogni anno e si stimano riserve dell'ordine di 1 miliardo di tonnellate con depositi non sfruttati in Groenlandia, Canada e Stati Uniti.

### ***Effetti sulla salute***

Il cromo è un metallo altamente tossico ed i rischi per la salute umana dipendono dal suo stato di ossidazione. Il cromo esavalente è la forma più pericolosa, principalmente per chi lavora nell'industria tessile e siderurgica. Il cromo VI è noto causare vari effetti sulla salute tra cui:

- Eruzioni cutanee
- Problemi di stomaco e ulcera
- Problemi respiratori
- Indebolimento del sistema immunitario
- Danni a fegato e polmoni
- Alterazione del materiale genetico
- Cancro ai polmoni
- Morte

L'ente internazionale per ricerca sul cancro (IARC) ha classificato il cromo metallico ed i relativi composti trivalenti all'interno del gruppo 3 (ossia l'agente non è classificabile quanto alla relativa carcinogenicità per gli esseri umani).

### ***Effetti ambientali***

Esistono varie forme di cromo che differiscono nei loro effetti sugli organismi. Il cromo è emesso in aria, acqua e nel terreno in forma di cromo (III) e cromo (VI) formato attraverso processi naturali ma anche dalle attività umane.

Le attività antropiche principali che aumentano le concentrazioni di cromo (III) sono la lavorazione di acciaio, cuoio e tessuti. Anche attraverso la

combustione del carbone si ha immissione di cromo in atmosfera. Altre fonti antropiche che aumentano le concentrazioni di cromo (VI) sono la lavorazione di sostanze chimiche, tessuti e cuoio, l'elettropittura ed altre applicazioni industriali. Queste applicazioni aumentano soprattutto la concentrazione di cromo nei sistemi acquatici. Nell'acqua il cromo viene assorbito dai sedimenti e diventa immobile. Solo una piccola parte che finisce in acqua e passa in forma disciolta, mentre nel terreno si attacca fortemente alle particelle del suolo e di conseguenza non si muove verso l'acqua freatica.

Il cromo non è noto accumularsi nei tessuti dei pesci, ma alte concentrazioni di cromo, dovuto alla deposizione di prodotti metallici in acque superficiali, possono danneggiare le gli apparati branchiali di pesci che nuotano in prossimità del punto di scarico.

### Ferro

Simbolo	Fe
Numero atomico	26
Massa atomica	55,8 uma
Densità	7,8 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1536 °C
Punto di ebollizione	2750 °C

Il ferro è il metallo più abbondante sulla terra ed è considerato essere il decimo elemento più abbondante nell'universo. E' il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre (5,7%) e, come l'alluminio, ha prevalentemente origine litogena. La maggior parte di tale ferro si trova in vari ossidi, come le ematite, la magnetite e la taconite. Il nucleo della terra è ritenuto essere formato in gran parte da una lega metallica di ferro-nichel. Il ferro è essenziale per gli esseri viventi, dai microorganismi agli esseri umani. La produzione mondiale di ferro nuovo è pari a oltre 500 milioni di tonnellate l'anno mentre di ferro riciclato se ne ottengono 300 milioni tonnellate. Le riserve economicamente sfruttabili di minerali ferrosi superano i 100 miliardi di tonnellate. L'acciaio è la lega migliore del ferro ma sono noti e molto utilizzati altri composti che includono ghisa, ferro di getto, acciaio al carbonio, ferro modellato, acciai legati e ossidi di ferro.

### ***Effetti sulla salute***

Il ferro è un costituente essenziale dell'emoglobina in quanto è l'agente che colora il sangue di rosso e trasporta l'ossigeno in tutto il corpo. L'inalazione cronica di concentrazioni eccessive dei suoi vapori e delle polveri del relativo ossido possono provocare lo sviluppo di pneumoconiosi benigna, detta siderosi. Nessun danno fisico alla funzione polmonare è associato alla siderosi. L'inalazione di concentrazioni eccessive di ossido di ferro può aumentare il rischio di sviluppo del cancro polmonare in operai esposti agli agenti cancerogeni.

### ***Effetti ambientali***

Il Ferro (III)-O-arsenite pentaidrato può essere pericoloso per l'ambiente.

## **Litio**

Simbolo	Li
Numero atomico	3
Massa atomica	6,94 uma
Densità	0,53 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	181 °C
Punto di ebollizione	1342 °C

Il litio è il primo degli alcali nella tavola periodica ed in natura si trova come miscela degli isotopi Li6 e Li7 ed è il metallo solido più leggero. Il litio è un elemento moderatamente abbondante ed è contenuto nella crosta terrestre in 65 ppm. Partecipa ad un numero enorme di reazioni, con organici così come con composti inorganici. L'uso industriale principale del litio è in forma di stearato di litio, come addensatore di grasso lubrificante. Altre applicazioni importanti dei suoi composti sono nelle ceramiche, in particolare nella glassa di porcellana, come additivo per estendere le prestazioni delle pile alcaline e nelle saldature con ottone.

Leghe di litio e alluminio, cadmio, rame e manganese sono utilizzate per realizzare parti di velivoli ad alte prestazioni.

### ***Effetti sulla salute***

Il litio tende ad essere molto reattivo a contatto con l'acqua formando idrogeno altamente infiammabile e vapori corrosivi di idrossido di litio,

mentre il suo riscaldamento può causare combustione con la formazione di vapori tossici o esplosione violenta.

### ***Effetti ambientali***

Il litio metallico reagisce con azoto, ossigeno e vapore acqueo presenti nell'aria. L'idrossido di litio costituisce un potenziale pericolo per l'ambiente in quanto estremamente corrosivo. E' opportuno porre particolare attenzione allo scarico di questo composto per evitare danni agli organismi acquatici.

## **Manganese**

Simbolo	Mn
Numero atomico	25
Massa atomica	54,9 uma
Densità	7,43 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1247 °C
Punto di ebollizione	2061 °C

Il manganese è uno dei metalli più abbondanti nel terreno, in cui è presente in forma di ossidi e idrossidi, passando attraverso i suoi vari stati di ossidazione. In natura è uno dei metalli meno tossici e risulta essenziale per la vita delle piante e per moltissime reazioni enzimatiche negli organismi animali essendo un oligoelemento. La sua presenza nell'ambiente non dovrebbe dipendere da attività antropiche. Alcuni organismi, quali diatomee, molluschi e spugne, accumulano manganese. Organismi superiori, quali i pesci possono accumulare fino a 5 ppm di manganese nei tessuti, i mammiferi fino a 3 ppm, sebbene normalmente contenuta è di circa 1 ppm. L'industria siderurgica costituisce la maggior parte della richiesta del manganese, attualmente tra l'85% ed il 90% della richiesta totale.

Altri composti che trovano impiego sono ossido del manganese (MnO) e carbonato di manganese (MnCO<sub>3</sub>): il primo è usato nei fertilizzanti e nell'industria della ceramica, il secondo è un materiale di avvio per la produzione di altri composti di manganese.

### ***Effetti sulla salute***

Nonostante la sua importanza per gli organismi viventi il manganese, se assunto in dosi elevate, risulta essere nocivo. Quando l'assorbimento è troppo elevato si verificano anche seri problemi di salute. Questo fenomeno di accumulo da parte degli esseri umani principalmente avviene attraverso gli alimenti, quali spinaci, tè ed erbe. Le derrate alimentari che contengono le concentrazioni più elevate sono frumento e riso, soia, uova, dadi, olio di oliva e fagioli.

### ***Effetti ambientali***

Gli esseri umani aumentano la concentrazione di manganese presente in atmosfera attraverso le attività industriali e bruciando i combustibili fossili. Il manganese che deriva dalle fonti antropiche può anche essere immesso nell'acqua superficiale, nell'acqua reflua e nell'acqua freatica.

Nelle piante gli ioni del manganese sono trasportati alle foglie dopo l'assorbimento dal terreno. Altresì, quando troppo poco manganese è assorbito dalle radici nel terreno, si verificano dei problemi ai meccanismi di regolazione ossigeno-idrogeno di cui il metallo gioca un ruolo importante. Il manganese può quindi causare sia i sintomi di carenza che di tossicità nelle piante.

### **Nichel**

Simbolo	Ni
Numero atomico	28
Massa atomica	58,7 uma
Densità	8,9 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1453 °C
Punto di ebollizione	2913 °C

La maggior parte del nichel presente sulla terra è inaccessibile perché è intrappolato nel nucleo fuso ferro-nichel del pianeta, che è formato dal 10% di nichel. Il materiale organico ha una notevole capacità di assorbire il metallo, ciò spiega perché il carbone e l'olio ne contengono quantità considerevoli.

L'impiego principale di nichel è nella preparazione delle leghe, note per la loro duttilità e resistenza alla corrosione ed al calore. Circa il 65% del nichel consumato nel mondo occidentale viene utilizzato per fare acciaio

inossidabile, la cui composizione può variare, ma tipicamente è formata da 18% di cromo e 8% di nichel. Il 12% di tutto il nichel consumato va a finire nelle superleghe. Il 23% restante è diviso tra acciai legati, batterie ricaricabili, catalizzatori e gli altri prodotti chimici, di coniazione, di fonderia e di placcatura.

### ***Effetti sulla salute***

Il cibo contiene naturalmente piccole quantità di nichel. Le piante sono note accumulare il nichel e di conseguenza l'assunzione alimentare attraverso il consumo di verdure è rilevante. I fumatori sono soggetti ad un più alto assorbimento tramite l'apparato polmonare. Infine, il nichel può essere rintracciato nei detersivi.

Questo elemento è essenziale in se assunto in piccoli importi, ma quando l'assorbimento è troppo alto può essere un pericolo per la salute umana.

Il nichel e determinati suoi composti sono stati elencati nel National Toxicology Program (NTP), dal National Institutes of Health statunitense, come composti quasi cancerogeni. L'agenzia internazionale per ricerca sul cancro (IARC) ha collocato i composti del nichel all'interno del gruppo 1 (esiste evidenza sufficiente di carcinogenicità per gli esseri umani) ed il nichel elementare all'interno del gruppo 2B (agenti che possono essere cancerogeni per gli esseri umani). E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale italiana per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

### ***Effetti sull'ambiente***

Il nichel è rilasciato nell'atmosfera dalle centrali elettriche e dagli inceneritori di rifiuti. Occorre solitamente molto tempo perchè venga rimosso dal comparto aria. Può anche finire nelle acque superficiali attraverso le acque reflue. La maggior parte dei composti di nichel che sono liberati nell'ambiente vengono sequestrati nei sedimenti e di conseguenza diventare non disponibili. Nei terreni silicei tuttavia, il nichel diventa più mobile e spesso finisce nelle falde acquifere.

Alte concentrazioni in terreni sabbiosi possono danneggiare visibilmente le piante e mentre nelle acque superficiali diminuiscono i tassi di crescita delle alghe.

### **Palladio**

Simbolo	Pd
Numero atomico	46
Massa atomica	106,4 uma
Densità	11,9 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1560°C
Punto di ebollizione	2927°C

Palladio, insieme a rodio, rutenio, osmio, iridio ed al platino formano il gruppo fanno parte degli elementi noti come i metalli del gruppo del platino (PGM). Il palladio è un elemento raro sulla crosta terrestre (0,015 mg kg<sup>-1</sup>) e forma molti composti, inclusi ossidi, cloruri, fluoruri, solfuri, fosfati e parecchi sali complessi. Ha la grande capacità di assorbire idrogeno (fino a 900 volte il suo volume). Se a partire dai primi anni '90 la maggior parte delle marmitte catalitiche impiegavano il platino per ridurre le emissioni degli scarichi delle automobili, oggi sebbene questo sia ancora un componente importante, è invece il palladio il principale ingrediente, in quanto è ancora più efficiente nel rimuovere gli idrocarburi incombusti o parzialmente combustibili.

### ***Effetti sulla salute***

Tutti i composti del palladio dovrebbero essere ritenuti altamente tossici e cancerogeni, nonostante raramente siano stati rinvenuti negli organismi umani. Il cloruro di palladio è tossico, dannoso se ingoiato, inalato o assorbito attraverso la pelle. Nonostante ciò in passato, il palladio veniva usato per trattare la tubercolosi, con la dose di circa 1 mg kg<sup>-1</sup>, senza troppi evidenti effetti negativi.

### ***Effetti ambientali***

Non è consentito scaricare il materiale nell'ambiente senza un permesso statale.

### **Piombo**

Simbolo	Pb
Numero atomico	82
Massa atomica	207,2 uma
Densità	11,3 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	327 °C
Punto di ebollizione	1755 °C

Il piombo è presente naturalmente nell'ambiente, tuttavia, la maggior parte di questo metallo che si trova in ambiente è prodotto da attività umane e attraverso l'impiego di piombo tetrametile (TML) e tetraetile (TEL) nelle benzine come antidetonante, si è formato un ciclo artificiale del piombo. La sua combustione nei motori delle automobili produce formazione di sali di cloro, bromo e ossidi. Questi sali di piombo sono introdotti direttamente nell'ambiente attraverso gli scarichi delle automobili; le particelle più grandi finiscono immediatamente sul terreno o nell'acqua superficiale inquinandola, mentre le particelle più piccole vengono trasportate anche a lunga distanza persistendo nell'atmosfera finché una parte di questo piombo ricade sul terreno attraverso la deposizione atmosferica. Il piombo è inoltre il maggiore costituente delle batterie ad acido di ampiamente utilizzate in campo automobilistico e viene utilizzato come elettrodo nei processi di elettrolisi. Altri usi sono nella costruzione di cavi elettrici, materiale per saldature, vetri in cristalli al piombo, munizioni, cuscinetti e nei pesi dell'attrezzatura sportiva.

### ***Effetti sulla salute***

Il piombo è uno dei tre metalli che hanno gli effetti più negativi sulla salute umana, insieme a cadmio e mercurio. Può entrare nel corpo umano attraverso l'assunzione di cibo (65%), acqua (20%) ed aria (15%).



Alimenti come frutta, verdura, carne, grano, frutti di mare, bibite analcoliche e vino possono contenere significative quantità di piombo così come le sigarette.

La sua tossicità è dovuta all'affinità dimostrata nei confronti dei gruppi sulfidrilici delle proteine. I danni maggiori dovuti ad esposizione di piombo sono a carico del sistema eritropoietico, nervoso, gastrointestinale e renale. Il maggior compartimento di deposito sono le ossa, dove si trova circa il 90% del piombo corporeo e dove ha un'emivita biologica di 20 anni.

Il piombo può essere assorbito dal feto attraverso la placenta della madre e può causare seri danneggiamenti del sistema nervoso e del cervello in via di sviluppo.

### ***Effetti ambientali***

Hanno contribuito all'aumento di piombo nell'ambiente, oltre l'impiego nel passato di benzine, anche altre attività umane, come la combustione nei processi industriali e quella di rifiuti solidi. Il piombo è immesso in acqua e nel terreno attraverso la corrosione di tubature degli impianti di distribuzione dell'acqua e dalle corrosioni delle vernici al piombo. Non può essere distrutto e può essere soltanto convertito in altre forme. Gli effetti di avvelenamento da piombo possono avvenire anche in presenza di concentrazioni molto basse e possono causare diversi problemi al metabolismo degli organismi coinvolti, entrando a far parte addirittura dell'intera catena alimentare.

## **Platino**

Simbolo	Pt
Numero atomico	78
Massa atomica	195,1 uma
Densità	21,4 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1772 °C
Punto di ebollizione	3800 °C

La fonte primaria di platino è, come per altri minerali metallici, connessa con le rocce eruttive di base. Nella crosta terrestre è presente circa 0,01 mg kg<sup>-1</sup> di platino. Ha molti usi grazie alle sue caratteristiche di resistenza all'appannamento e all'usura. Il platino e le sue leghe sono usati in attrezzi chirurgici, negli utensili da laboratorio, nei cavi elettrici di resistenza. È usato per il 30% circa come catalizzatore nelle marmitte catalitiche, un componente

opzionale del sistema di scarico della benzina-esausta delle automobili. Il maggiore uso (50%) del platino è nella gioielleria, mentre il restante 20% è usato nell'industria aeronautica chimica, elettrica e del vetro, ciascuna delle quali consuma circa 10 tonnellate del metallo all'anno.

### ***Effetti sulla salute***

Il platino è un metallo nobile e le sue concentrazioni nell'ambiente sono minime. Gli effetti del platino sulla salute sono fortemente dipendenti dal tipo di legami che si formano, e dal livello di esposizione e di immunità delle persone che vi sono esposte. Come metallo non è molto pericoloso, ma lo possono essere i suoi sali.

### ***Effetti ambientali***

L'uso del platino nei prodotti metallici non è noto causare problemi ambientali. L'introduzione in atmosfera di questo metallo attraverso i gas di scarico delle automobili, può provocare livelli in aria più elevati in certe zone, per esempio garage, trafori e sui terreni di aziende di trasporto su camion.

Gli effetti del platino su animali e ambiente non sono ancora stati ricercati nel dettaglio e l'unica cosa risaputa è la capacità di accumularsi nelle radici delle piante dopo l'assorbimento, ma non è ad oggi noto se il consumo delle radici di queste piante possa arrecare danni agli esseri umani ed agli animali. Alcuni microrganismi sono in grado di convertire i composti del platino in sostanze più pericolose all'interno dei suoli, ma anche su questo argomento esistono poche informazioni.

## **Rame**

Simbolo	Cu
Numero atomico	29
Massa atomica	63,5 una
Densità	8,9 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1083 °C
Punto di ebollizione	2595 °C

Il rame è una sostanza molto comune che si presenta naturalmente in ambiente e si diffonde in esso attraverso fenomeni naturali. L'ampio utilizzo di questo metallo ha aumentato la sua presenza nell'ambiente durante le ultime decadi. La produzione mondiale di rame è infatti in continua crescita. Il rame ha una

bassa reattività chimica e presenza di aria umida forma lentamente una pellicola superficiale verdastra denominata patina e questo rivestimento protegge il metallo da ulteriore attacco. Può essere scaricato nell'ambiente sia da sorgenti naturali che da attività umane. Esempi di fonti naturali sono la polvere soffiata dal vento, vegetazione decadente, incendi boschivi e nebulizzazione di spray marini. Alcuni esempi legati alle attività antropiche che contribuiscono al rilascio di rame sono l'estrazione, la produzione di legno da fertilizzanti a base di fosfati, e soprattutto la produzione di materiale elettrico.

### ***Effetti sulla salute***

Il rame è un metallo scarsamente tossico per gli animali e per l'uomo e lo si trova in molti tipi di alimenti, nell'acqua potabile ed in aria. L'assorbimento di rame è necessario in quanto oligoelemento indispensabile per la salute umana. Anche se gli esseri umani possono gestire concentrazioni proporzionalmente elevate di questo metallo, troppo rame può causare gravi problemi di salute (danni a fegato e reni e perfino la morte).

### ***Effetti ambientali***

Il rame non decade nell'ambiente e può accumularsi nelle piante per le quali può essere tossico. La sua presenza nel terreno può influenzare seriamente la produzione di determinate colture, in base all'acidità del terreno e alla presenza di materia organica. Nonostante ciò, concimi contenenti rame sono ancora utilizzati. Conseguentemente quando i terreni coltivabili sono inquinati da rame, gli animali assorbono concentrazioni dannose per la loro salute. Il rame è un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

## **Rodio**

Simbolo	Rh
Numero atomico	45
Massa atomica	102,9 uma
Densità	12,4 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1970 °C
Punto di ebollizione	3727 °C

Il rodio come già detto per palladio appartiene al gruppo di elementi degli elementi del platino (PGM). Scarso in natura, è presente nell'ordine di qualche microgrammo nella crosta terrestre, ed è impiegato per la maggior parte (85%) nelle marmitte catalitiche delle automobili. L'uso principale del metallo è in leghe con platino ed iridio alle quali conferisce una maggiore resistenza a temperature elevate ed una migliore resistenza all'ossidazione (industria galvanica).

### ***Effetti sulla salute***

Non sono stati riportati casi di esseri umani affetti da patologie legate a questo elemento. Tutti i composti di rodio comunque dovrebbero essere considerati altamente tossici e cancerogeni (danni marcati a livello epidermico).

### ***Effetti ambientali***

Non è consentito rilasciare il materiale nell'ambiente senza opportuni permessi statali. Il rodio è troppo raro nei suoli e nelle acque naturali per essere valutato, ed il suo effetto sull'ambiente si può considerare nullo. Analisi sulle piante hanno provato che è l'elemento meno tossico tra i membri del PGM.

## **Selenio**

Simbolo	Se
Numero atomico	34
Massa atomica	79,0 uma
Densità	4,8 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	217 °C
Punto di ebollizione	688 °C

Il selenio è fra gli elementi più rari sulla superficie del nostro pianeta anche più dell'argento. A causa delle sue proprietà fotovoltaiche e fotoconduttive, il selenio è usato in elettronica, per fotocellule, esposimetri e pile solari. Il secondo più grande uso di selenio è nell'industria del vetro. Il terzo uso maggiore, ammontante a circa il 15%, è selenite di sodio per l'alimentazione degli animali e per integratori alimentari. E' inoltre usato per migliorare la resistenza all'abrasione in gomme vulcanizzate.

### ***Effetti sulla salute***

Gli esseri umani possono essere esposti a selenio in vari modi. L'esposizione a selenio avviene principalmente attraverso gli alimenti, perché è naturalmente presente in grano, cereali e carne. Gli esseri umani devono assorbire determinate quantità di selenio al giorno, per mantenere una buona salute essendo un oligoelemento essenziale. Gli alimenti contengono solitamente abbastanza selenio da prevenire malattie causate dalla sua carenza.

L'assorbimento del selenio attraverso gli alimenti può essere in molti casi superiore al normale, perché in passato molti fertilizzanti ricchi di selenio venivano applicati sul terreno coltivabile.

Quando l'assorbimento di questo oligoelemento è troppo alto è probabile che si manifestino effetti sulla salute (accumulo di liquido nei polmoni, bronchite, polmonite, asma bronchiale, nausea, febbre, emicrania, gola irritata, congiuntivite, vomito, dolori addominali, fegato ingrossato). La gravità di questi effetti dipende dalle concentrazioni di selenio negli alimenti ed ogni quanto tempo questo alimento viene consumato.

### ***Effetti ambientali***

Basse concentrazioni di selenio possono finire nei suoli o nelle acque superficiali attraverso l'erosione delle rocce o nell'atmosfera legato al particolato fine. Il comportamento del selenio nell'ambiente dipende molto dalle sue interazioni con altri composti e dalle condizioni ambientali. Anche il selenio è un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

### **Stronzio**

Simbolo	Sr
Numero atomico	38
Massa atomica	87,6 uma
Densità	2,6 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	769 °C
Punto di ebollizione	1384 °C

Lo stronzio è presente comunemente in natura, costituendo in media lo 0,034% di tutta la roccia eruttiva ed è trovato principalmente sottoforma di minerale, come solfato celestite (SrSO<sub>4</sub>) e come strontianite di carbonato (SrCO<sub>3</sub>). Dei due, la celestite si presenta molto più frequentemente in depositi

sedimentari in dimensioni sufficienti da rendere economicamente attraente lo sviluppo di impianti estrattivi.

Anche se lo stronzio ha applicazioni simili a quelle di calcio e bario, è raramente usato a causa del suo più elevato costo estrattivo. Gli usi principali dei composti di stronzio sono in campo pirotecnico, per il colore rosso brillante nei fuochi d'artificio e nei razzi di avvertimento. Piccole quantità sono usate come degasatore nelle valvole elettroniche per rimuovere le ultime tracce di aria.

### ***Effetti sulla salute***

Per la maggior parte delle persone, l'assorbimento dello stronzio è moderato. L'unico composto dello stronzio che è considerato un pericolo per la salute umana, anche in piccola quantità, è il cromato di stronzio (anche se la tossicità del composto è legata principalmente alla presenza di cromo).

### ***Effetti sull'ambiente***

Lo stronzio nella sua forma elementare si presenta in molti ambienti, comprese le rocce, suoli, bacini imbriferi e conseguentemente nelle acque superficiali e nelle polveri in atmosfera. I composti dello stronzio possono muoversi abbastanza facilmente attraverso l'ambiente, dal momento che molti di questi sono solubili in acqua. Le concentrazioni presenti in atmosfera sono aumentate dalle attività umane, come la combustione di carbone e petrolio, e ricadono sul terreno attraverso le deposizioni atmosferiche.

## **Tallio**

Simbolo	Tl
Numero atomico	81
Massa atomica	204,4 uma
Densità	11,7 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1800 °C
Punto di ebollizione	4200 °C

Il tallio non è un elemento particolarmente raro (0,6 mg kg<sup>-1</sup> nella crosta terrestre) ed è ampiamente disperso, soprattutto nei minerali di potassio come silvite e pollucite.

Il tallio è parzialmente solubile in acqua e di conseguenza può essere presente nell'acqua freatica se i terreni contengono i grandi quantità di tale

componente. Esiste evidenza che il tallio è abbastanza mobile all'interno dei terreni, soprattutto quelli fangosi ed argillosi.

Viene inoltre impiegato per produzione di vetro speciale a basso punto di fusione, per lenti altamente riflettenti ed i suoi sali sono usati come reagenti nella ricerca chimica. Il solfato di tallio ancora oggi è venduto nei Paesi in via di sviluppo, in cui è ancora consentita la sua applicazione come antiparassitario.

### ***Effetti sulla salute***

Il corpo umano assorbe il tallio molto facilmente, soprattutto attraverso la pelle, gli organi respiratori ed il tratto digestivo.

L'avvelenamento da tallio principalmente è causato dall'assunzione accidentale di veleno per topi, che contiene grandi quantità di solfato di tallio.

### ***Effetti sull'ambiente***

L'elemento ed i suoi composti sono tossici e devono essere maneggiati con cura.

Il tallio inoltre ha effetti negativi sulle piante facendo cambiare il colore alle foglie e disturbandone lo sviluppo.

## **Vanadio**

Simbolo	V
Numero atomico	23
Massa atomica	50,9 uma
Densità	6,1 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	1910 °C
Punto di ebollizione	3407 °C

Il vanadio è uno degli elementi più abbondanti, essendo presente sulla crosta terrestre per circa 130 mg kg<sup>-1</sup>. E' presente nella bauxite ed nel carbone contenuto nei depositi di petrolio greggio, carbone, argillite petrolifera e sabbie bituminose. Circa l'80% del vanadio prodotto è usato come ferro-vanadio o come additivo per l'acciaio. Le leghe del vanadio sono anche usate nei reattori nucleari, in quanto il metallo ha una bassa capacità di assorbimento dei neutroni e non si deforma a temperature elevate. L'ossido del vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) è usato come catalizzatore nella produzione di acido solforico ed anidride maleica e per fare la ceramica.

Tuttavia raramente è presente in minerali primari, e pochi minerali lavorabili ne contengono più del 2%. La maggior parte dei petroli greggi contiene vanadio di solito sino a un massimo dello 0,07% in peso, anche se alcuni petroli del Venezuela ne contengono quantità maggiori.

Recentemente le leghe a base di vanadio vengono utilizzate nel settore aerospaziale e dell'energia nucleare. Il pentossido di vanadio è largamente usato come catalizzatore nella produzione di vari intermedi organici.

### ***Effetti sulla salute***

Tutti i composti del vanadio sono potenzialmente tossici, in particolare attraverso l'inalazione di polvere di pentossido di vanadio e nell'uso di catalizzatori o nella rimozione di ceneri o fuliggine da caldaie si possono verificare gravi disturbi all'apparato respiratorio.

In generale comunque i composti di vanadio non sono considerati molto pericolosi. I rischi per la salute, connessi ad esposizione a vanadio, dipendono dal suo stato di ossidazione.

### ***Effetti ambientali***

Nell'ambiente il vanadio può essere trovato in alghe, piante, invertebrati, pesci ed in molte altre specie. Si accumula notevolmente in granchi e mitili, i quali possono contenere nei loro tessuti concentrazioni circa 105-106 volte più elevate delle concentrazioni che si trovano in acqua di mare.

Il vanadio causa l'inibizione di certi enzimi negli animali, e ciò può avere notevoli effetti neurologici.

## **Zinco**

Simbolo	Zn
Numero atomico	30
Massa atomica	65,4 uma
Densità	7,1 g cm <sup>-3</sup> a 20°C
Punto di fusione	420 °C
Punto di ebollizione	907 °C

Lo zinco è un metallo molto comune che si trova in natura e molti alimenti ne contengono notevoli concentrazioni. Tuttavia tali concentrazioni nell'ambiente stanno aumentando in modo innaturale (fonte: The United Nations Environment Programme (UNEP), a causa dell'utilizzo a livello



industriale di questo metallo (estrazione, combustione di carbone e rifiuti e lavorazione dell'acciaio). Le fonti secondarie principali sono alcuni fertilizzanti e pesticidi, gli inceneritori ed il traffico veicolare.

Lo zinco viene usato principalmente per la galvanizzazione del ferro; più del 50% di zinco metallico finisce nella galvanizzazione dell'acciaio, ma è anche importante nella preparazione di determinate leghe, per esempio metallo antifrizione, ottone, argento tedesco ed a volte bronzo. È usato per le piastre negative in determinate batterie elettriche.

L'ossido di zinco è usato come pigmento bianco nei colori ad acqua o nelle vernici e come attivante nell'industria della gomma fungendo da catalizzatore durante la produzione. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (D.Lgs. 152/99 e s.m.i.).

### ***Effetti sulla salute***

Lo zinco è un elemento in tracce essenziale per la salute umana e la carenza di tale oligoelemento può persino causare difetti di sviluppo del feto. Altre concentrazioni troppo elevate possono causare problemi a pancreas e disturbare il metabolismo delle proteine causando arteriosclerosi.

### ***Effetti sull'ambiente***

La produzione mondiale di zinco, come già detto, è ancora in aumento. Ciò significa che sempre più zinco finisce nell'ambiente. Acque reflue non adeguatamente depurate concentrano depositi di zinco in fanghi e lungo le rive con possibili diminuzioni nei valori di pH. Alcuni pesci possono bioaccumulare zinco nei loro tessuti successivamente questo è in grado di biomagnificare nel ciclo alimentare.

Effetti estremamente negativi si riflettono anche su piante e microrganismi presenti nel suolo provocando un rallentamento significativo dell'organizzazione della materia organica.

## *Ringraziamenti*

Giunta al termine di questo dottorato di ricerca desidero ringraziare innanzitutto il Dott. Rosario Mosello, Direttore del CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi di Verbania Pallanza, nonché mio relatore, per avermi dato l'opportunità di svolgere questo lavoro e per aver contribuito alla mia formazione e crescita nel campo professionale rendendomi autonoma.

Un ringraziamento particolare spetta alla Dott.ssa Michela Rogora per la continua disponibilità, anche nei momenti della sua fantastica e molto impegnativa avventura con il piccolo Pietro, per la prontezza nei suggerimenti e per la rilettura critica di tutti i lavori che le ho sottoposto. Grazie anche per l'amicizia.

Non posso non ringraziare il Dott. Aldo Marchetto per avermi fornito, soprattutto durante la parte finale della stesura della tesi, molteplici opinioni e suggerimenti riguardanti i concetti fondamentali dell'analisi statistica, con l'estrema pazienza che lo contraddistingue.

Un enorme grazie alla Prof.ssa Rosa Galvez dell'Université Laval, Québec per avermi “aperto la mente” sulla speciazione dei metalli pesanti nelle acque superficiali, e nonostante i suoi innumerevoli impegni lavorativi, per aver letto il mio lavoro, dandomi preziosi suggerimenti. Non si può poi dimenticare la sua esplosiva allegria e i suoi gustosi *happy hour*.

Grazie anche al Dott. Luigi Guzzi dell'”ENEA - Ricerca sul Sistema Elettrico S.p.A.” per l'aiuto relativo alla stesura di questo lavoro, e per le preziose ed indispensabili riletture critiche.

Rivolgo un sentito ringraziamento a Gabriele Tartari per il tempo dedicatomi nella fondamentale messa a punto del lavoro sulla determinazione dei metalli nel particolato nelle deposizioni; grazie anche per aver “soportato” i miei sfoghi ed avermi lasciato sempre il tempo da dedicare alla mia ricerca.

Grazie a tutti i colleghi che, in modi diversi, mi sono stati vicini ed hanno permesso ed incoraggiato in questi tre anni la realizzazione di questo lavoro; Silvia, Cristina, Arianna e Chiara; in particolare Alfredo e Paola che hanno ascoltato i miei “monologhi” e con i quali ho condiviso piacevoli pause sul “ponte dei sospiri”.

Per ultimi, ma di certo non per importanza, ringrazio la mia famiglia; innanzitutto mamma e papà, i miei suoceri Lella e Luigi e mia cognata Vanessa per aver sempre creduto nel mio lavoro di ricercatrice.

Infine, dedico questo lavoro a mio marito Simone che in questi anni mi è stato accanto, sostenendomi e condividendo i miei dubbi e le mie sicurezze. Credendo nel mio valore scientifico mi ha dato la forza necessaria per portare a buon fine la stesura della mia ricerca.

La pubblicazione di una tesi di dottorato conclude la prima tappa di un'avventura scientifica. Allo stesso tempo invita a proseguire l'esplorazione dell'attività in nuove direzioni, sempre con curiosità e criticità.

Questo è il mio nuovo obiettivo.

Dicembre 2009

*Ombretta*